

## 遷移金属における水素と重水素の吸蔵・脱離特性に関する研究

著者	大矢 恭久
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55173">http://hdl.handle.net/10097/55173</a>



# 博士學位論文

論文題目 遷移金属における水素と  
重水素の吸蔵・脱離特性に  
関する研究

提出者 東北大学大学院工学研究科  
量子エネルギー工学専攻

学籍番号 8D224

氏名 大矢 恭久



指 導 教 官	阿部 勝憲 教授
審 査 委 員 (○印は主査)	○阿部勝憲教授 1 松井秀樹教授 2 山口貞衛教授 3 飯沼恒一助教 4 教授

備考(1) 外国人留学生は、国籍を記入すること。  
(2) 履歴事項は、大学入学から年次にしたがって記入すること。  
(3) 博士課程の修了年月日は、学位記授与式年月日を記入すること。



①

遷移金属における水素と重水素の吸蔵・  
脱離特性に関する研究

東北大学大学院工学研究科  
量子エネルギー工学専攻

大矢 恭久



# 目次

第1章 緒言 .....	1
1.1 エネルギー問題と水素利用 .....	1
1.2 一次エネルギーとしての水素利用と水素吸蔵合金 .....	2
1.3 二次エネルギーとしての水素利用と水素吸蔵合金 .....	4
1.4 水素吸蔵合金のこれまでの研究 .....	6
1.5 主要遷移金属における水素の挙動 .....	9
1.6 本研究の目的 .....	13
1.6 本論文の構成 .....	16
参考文献 .....	18
第2章 実験方法 .....	19
2.1 試料の前処理 .....	19
2.1.1 はじめに .....	19
2.1.2 前処理 .....	19
2.1.3 電気分解の準備 .....	20
2.1.4 電気分解 .....	20
2.2 反跳粒子検出法(ERDA)測定 .....	22
2.2.1 はじめに .....	22
2.2.2 反跳粒子検出法の原理 .....	22
2.2.3 ERDA 測定 .....	24
2.2.4 水素吸蔵率の算出法 .....	26
2.3 二次イオン質量分析法(SIMS)測定 .....	28
2.3.1 はじめに .....	28
2.3.2 二次イオン質量分析法の原理 .....	29
2.3.3 SIMS 測定 .....	31
2.4 光学顕微鏡観察 .....	32
2.4.1 はじめに .....	32



2.4.2 実験方法 .....	32
2.5 X線回折法 .....	33
2.5.1 はじめに .....	33
2.5.2 X線回折法の原理 .....	33
2.5.3 X線回折測定 .....	35
2.5.4 微小領域X線回折測定 .....	35
2.5.5 格子定数の決定 .....	37
参考文献 .....	39
第3章 反跳粒子検出法と二次イオン質量分析法を用いた金属中の水素同位体吸蔵率 と水素同位体比の測定 .....	41
3.1 反跳粒子検出法を用いた水素同位体吸蔵率測定 .....	41
3.1.1 はじめに .....	41
3.1.2 反跳粒子検出法による測定評価方法 .....	41
3.1.3 単独電解と同時電解における金属中の水素同位体吸蔵率変化測定 .....	44
3.1.4 等温加熱による金属中の水素同位体脱離挙動 .....	51
3.2 二次イオン質量分析法を用いた水素同位体比測定 .....	60
3.2.1 はじめに .....	60
3.2.2 試料表面の元素分析 .....	60
3.2.3 金属試料中の水素同位体深さ方向分布測定 .....	69
参考文献 .....	71
第4章 光学顕微鏡における金属材料の断面観察およびX線回折法による試料表面と 内部の格子定数変化 .....	72
4.1 光学顕微鏡を用いた金属試料の断面観察 .....	72
4.1.1 はじめに .....	72
4.1.2 測定結果 .....	72
4.2 X線回折法を用いた格子定数変化 .....	77
4.2.1 はじめに .....	77



4.2.2 測定結果 .....	77
4.3 微小領域 X 線回折測定における試料内部の X 線回折測定 .....	83
4.3.1 はじめに .....	83
4.2.2 測定結果 .....	83
参考文献 .....	88
第 5 章 考察 .....	89
5.1 はじめに .....	89
5.2 水素吸蔵モデルによる水素同位体分布の考察 .....	89
5.2.1 水素吸蔵モデル .....	89
5.2.2 質量平衡方程式 .....	90
5.2.3 Pd と Nb における電気分解吸蔵過程 .....	93
5.2.4 Ti, Zr と V における電気分解吸蔵過程 .....	93
5.3 水素同位体吸蔵過程における同位体効果 .....	96
5.4 水素同位体脱離過程における同位体効果 .....	99
5.5 金属元素の影響 .....	102
参考文献 .....	115
第 6 章 総括 .....	117
6.1 総括 .....	117
6.2 水素吸蔵・脱離と水素利用 .....	119



# 第1章 緒言

## 1.1 エネルギー問題と水素利用

エネルギーは目に見えないため、世界の膨大なエネルギー消費に気づくことはあまりない。人類はその長い歴史の中で常に新しい技術を開発してきているが、その発展はエネルギー消費と深い関係がある。技術を発展させる目標の多くは、人間の肉体労働の軽減や、豊かさや快適さの追求であり、それと共にエネルギーの消費が加速的に増大した。現在、世界中で消費されている一次エネルギーは石油換算で年間約80億トンであり、このうち約40%を石油、30%を石炭、20%を天然ガスが占めており、一次エネルギーの90%を化石燃料に依存している。いま、最も経済発展が著しく、エネルギー消費量が伸びているのは中国やインドなどの人口大国を擁し、世界人口の約55%を占めるアジアであり、2010年までにはアジアで一次エネルギーの消費の伸びは年率4.6%と予測されており、エネルギー消費量も1992年の2.2倍、世界全体の26%を占めるものと推定されている。さらにすべての発展途上国が先進国並みの経済水準をめざすとなると、膨大なエネルギー資源が必要になる<sup>1,2)</sup>。

しかし、過度の化石燃料への依存は環境負荷を増大させることになる。すでに化石燃料の燃焼により排出されるSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>が酸性雨となり土壌、植生や湖沼に悪影響を及ぼしている。温室効果ガス(GHG: GreenHouse Gas)である二酸化炭素の大量排出により大気中の二酸化炭素濃度は産業革命以降確実に増加しており、温室効果による地球温暖化が顕在化し農業や生態系に大きな影響を及ぼすことが危惧されている。

このような中、1992年国連環境開発会議(地球サミット)で人類共通の理念として「持続可能な開発」の概念が強く打ち出された。持続可能な開発のためには先進国でのエネルギー消費の抑制が必須であるが、地球サミットで締結された気候変動枠組み条約では先進国が2000年以降の二酸化炭素排出量を1990年レベルに抑えるよう努力することが盛り込まれた。発展途上国では発電設備の効率化やエネルギーのクリーン化を促進するために国際的な枠組みとして取り組むことが必須とされている<sup>3)</sup>。

さらに最近では1997年11月に日本が議長国となり地球温暖化防止京都会議(気候



変動枠組み条約第三回締約国会議)が開催され、温室効果ガスの削減について各国の削減率を日本で6%、米国で7%、EU諸国で8%、ロシアで0%などとする削減目標を義務づけるというかなり厳しいものが採択された<sup>3)</sup>。この削減目標の義務化は地球環境問題が世界中で大きな関心事であることを示しており、エネルギー問題を議論する場合でも地球環境問題を見捨てることはできない状況であると言える。そのため、現在のエネルギーシステムとは異なる地球にやさしいクリーンなエネルギーシステムの構築がさらなる人類の発展に不可欠であり、新たなエネルギー源への模索が急務とされている。我が国でもCO<sub>2</sub>の排出がゼロまたは少ないクリーンなエネルギーとしての新エネルギー、原子力及び天然ガスなどの開発が積極的に進められている<sup>4)</sup>。

これらのクリーンなエネルギーシステム構築のために、現在特に注目されているのが水素およびその同位体である。水素は核融合炉の燃料として利用することができ、一次エネルギーとして最も大きく期待されている。しかも水素は地球上に無尽蔵に存在し、半永久的なエネルギー源を確保することができると共に温室効果ガスを放出せず、地球環境問題も解決することができる。さらに水素エネルギーシステムに注目してみると余剰エネルギーを貯蔵したり輸送したりするのに有効な手段であると考えられ、二次エネルギーとしての応用、利用が期待されている。

## 1.2 一次エネルギーとしての水素利用と水素吸蔵合金

水素を一次エネルギーとして利用する場合、最も期待されているのは核融合炉の燃料としての利用である。核融合エネルギーは核反応により膨大なエネルギーを取り出すことができ、核融合炉は従来用いられている核分裂炉と比べて、長半減期の反応生成物を生成しないことや暴走的に核反応が起こらないなどの安全性において優れた特徴を持っている。核融合炉に用いる燃料や材料資源は地球上に偏在することなく豊富に存在し、安定した供給ができるものである必要がある。水素は水という化学形態で豊富に存在しており、ほぼ無尽蔵であると考えることができ、燃料となる重水素、トリチウム、トリチウム増殖材であるリチウムを十分回収できる量が存在すると考えられ、これらを用いた核融合発電炉が実現すれば、核融合エネルギーにより世界のエネ



ルギー問題を半永久的に解決することになると言える<sup>5)</sup>。

しかし唯一の放射性物質であるトリチウムの取り扱いは非常に大きな問題の一つである。トリチウムは $\beta$ 崩壊する放射性同位元素であり、その半減期は12.3年である。最大エネルギーは18.6keVであり、空気中では約5mm、水中では6 $\mu$ mで遮蔽されるものであり紙一枚程度で容易に遮蔽することができ、放射性同位元素の中では比較的取り扱いの容易な物質のひとつである。トリチウムは自然界では主に宇宙線中性子と大気中の窒素及び酸素との相互作用によって生成されトリチウム水(HTO)として自然界に存在している。その同位体比は $10^{-18}\%$ 程度であり、ほぼ無視できる量である。原子力の研究開発においてはCANDU炉に代表される重水発電炉の減速材や冷却材として使用される重水中に生成されるものが主である。一方、核融合炉開発においては初期装荷分でも10kg単位のトリチウムを使用しなければならず、これだけの膨大な量のトリチウムは今まで取り扱われたことがなく、これらの取り扱いについての研究開発が急務とされている<sup>6,9)</sup>。

図1.1に核融合炉エネルギーシステムにおける水素同位体利用<sup>9)</sup>についてまとめた。

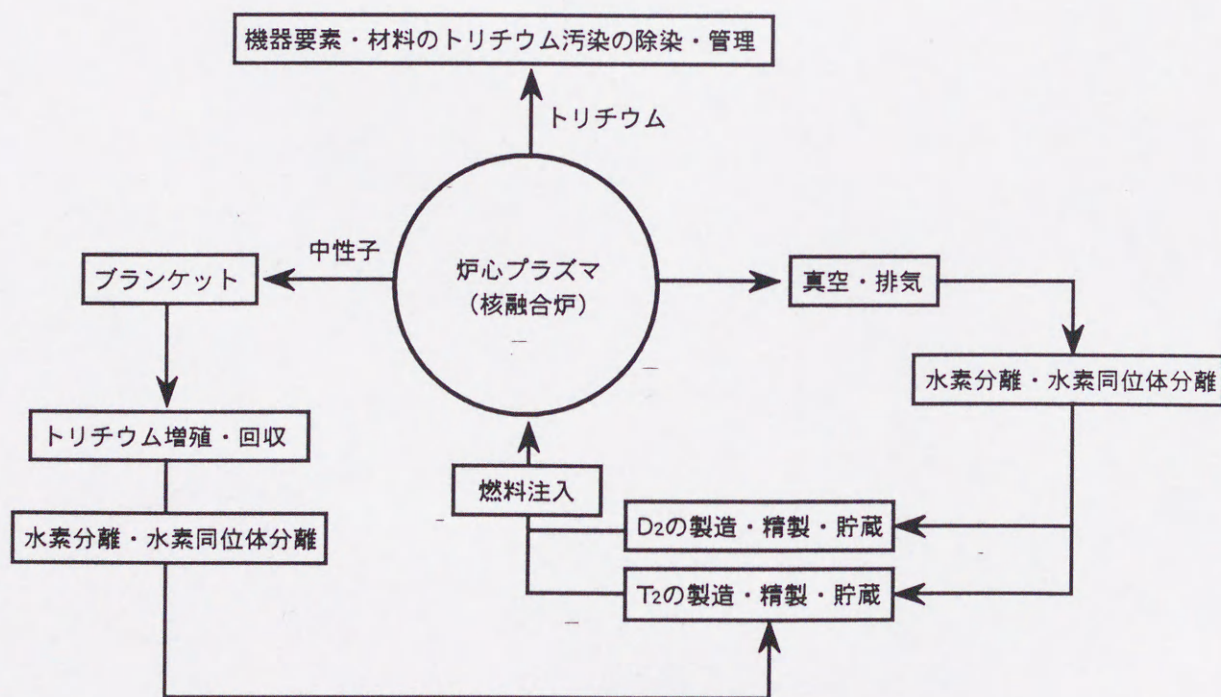


図1.1 核融合炉エネルギーシステムにおける水素同位体利用<sup>9)</sup>



核融合炉を中心として燃料となる重水素とトリチウムの分離・精製・貯蔵、ブランケットにおけるトリチウムの増殖・回収またそれらの再利用のための水素分離・水素同位体分離、さらに機器要素・材料のトリチウム汚染の除去・管理などがあげられるが、これらは金属材料における水素とその同位体の吸蔵・脱離現象を利用しており、水素吸蔵合金は核融合炉開発において重要な材料のひとつであると考えられる。

### 1.3 二次エネルギーとしての水素利用と水素吸蔵合金

次に二次エネルギーとしての水素利用を考えてみると水素エネルギーとしての応用が挙げられる。水素は原料が豊富な水であり資源的な制約がなく、燃焼生成物が水だけであるため、環境破壊の心配が少ない。さらに長い歳月をかけて生成される化石燃料と異なり、自ら水素を生成し、生成した水素を燃やすことによりもとの水に戻るため、サイクルが早く地球上の物質循環を乱さないという利点も挙げられる。さらに電力は貯蔵が困難であるのに対し、水素エネルギーは貯蔵が容易で、石油に変わる流体エネルギーとしての応用が期待できる。水素と金属あるいは合金との可逆反応がエネルギー変換機能を有しているためケミカルヒートポンプや電池などにも利用することができるなど、多くの特徴を有している。これらの水素エネルギーシステムについて図1.2にまとめた<sup>10,11)</sup>。将来のエネルギー問題の解決には効率のよいエネルギー貯蔵・変換技術が重要である。これらの高効率化には水素吸蔵合金の果たす役割が重要になってくる。

水素吸蔵合金のエネルギー変換機能に注目してみると、図1.3で示したように水素の化学エネルギーは金属水素化物になることによって熱エネルギーに変換することができる。または直接電気エネルギーとして取り出すこともできる。逆に熱エネルギーや電気エネルギーから機械エネルギーとして取り出すことも可能であり、様々なエネルギー形態に変換することができる。これらの変換機能を応用することにより水素吸蔵合金は水素輸送容器や水素自動車用燃料タンクなどの水素貯蔵材料、ヒートポンプなどのエネルギー変換材料、水素の分離・精製・回収や水素同位体分離のために水素分離・精製材料、ニッケル-水素電池や燃料電池などの電池材料、水素化反応を促進



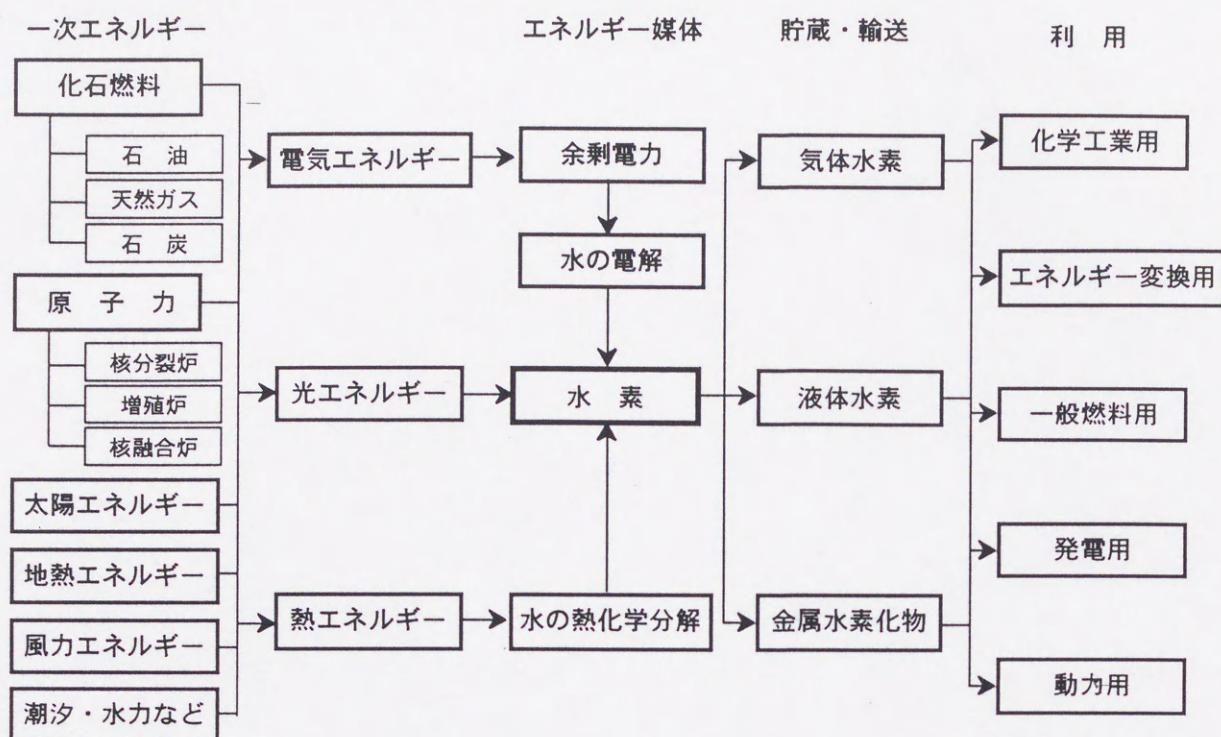


図1.2 水素エネルギーシステム<sup>10,11)</sup>

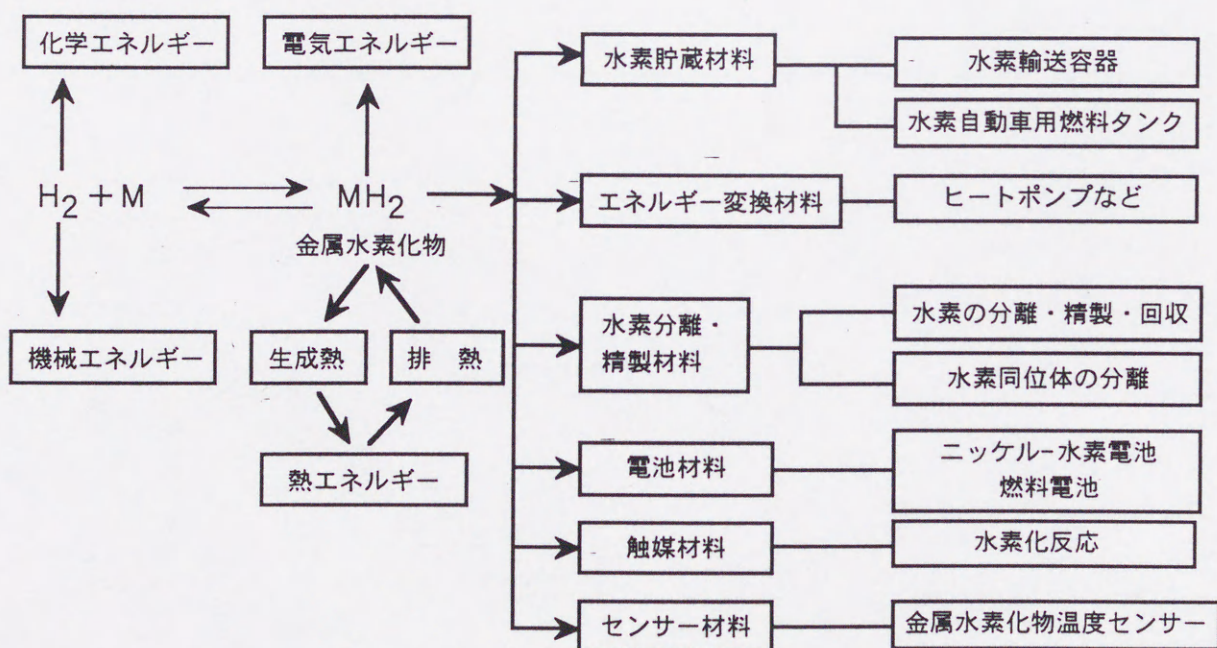


図1.3 水素吸蔵合金のエネルギー変換機能<sup>10,11)</sup>



させるために触媒材料、金属水素化物温度センサーとしてのセンサー材料などに応用することができる。本研究ではこれらの中の水素同位体分離機能に注目した<sup>10,11)</sup>。

#### 1.4 水素吸蔵合金のこれまでの研究

水素にかかわる研究者の間では半世紀以上前から白金、パラジウムなどの貴金属が多量の水素を吸蔵することはよく知られていたが、多量に水素を吸蔵する金属でも高圧力の水素ガスを流したり高温に加熱しないと容易に金属中に水素を吸蔵しないという性質からほとんど利用されていなかった。しかし1970年ごろ、水素をよく吸蔵するチタン(Ti)に鉄(Fe)を混合し合金化することにより室温でも多量の水素を吸蔵する性質があることがブルックヘブン国立研究所で発見された。それと同じくしてオランダ・フリップス社でもランタン・ニッケル系の合金が開発され水素吸蔵合金として世界中で開発研究が始められた。それ以後、水素吸蔵合金は吸蔵率、特に有効水素濃度に注目して開発研究が継続された<sup>12)</sup>。

表 1.1 に主要な水素吸蔵合金についてまとめた。水素貯蔵には高吸蔵率が期待できる TiFe, V 合金などが主に利用されている。また、水素精製・分離には Pd, LaNi 系合

表1.1 主要な水素吸蔵合金の用途とその組成

水素貯蔵・輸送	TiFe TiFeMn
昇圧型水素貯蔵	V LaNi <sub>5</sub>
水素電池	LaNi <sub>x</sub> TiMn <sub>2</sub> TiCr <sub>2</sub> ZrMn <sub>2</sub> ZrV <sub>2</sub>
水素分離・精製	PdAg PdY LaNi <sub>4.25</sub> Al <sub>0.75</sub>
熱利用	Ti <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> (Cr <sub>1-y</sub> Fe <sub>y</sub> )



金、熱利用にはTiZr系合金が主に利用されている。これらの合金はほとんどのものが水素吸蔵金属とほとんど水素を吸蔵しない金属の組み合わせで構成されている。水素を吸蔵しやすいものとしてランタノイド、Ti, Zr, V, Nbなどの3 (3A)族から5 (5A)族のものと水素をほとんど吸蔵しない6 (6A)から10 (8)族のものの組み合わせで構成されていることがわかる。

水素吸蔵・脱離特性についてはこれまでに示差熱分析を用いた平衡圧測定、熱重量分析法、容量法などを用いた圧力・組成等温線測定、水素化熱測定、水素化速度測定、繰り返し水素ガス吸蔵・放出特性試験などが積極的に行われている。特に脱離過程では熱放出スペクトル法 (TDS : Thermal Desorption Spectrometry)により解析されている。TDSは古くから金属表面におけるガス分子の吸着脱離プロセス、吸着量および吸着エネルギーなどの評価に用いられてきたが、金属中の固溶水素や水素化物への適用はまだ歴史が浅く、研究の蓄積が豊富であるとは言えないが、TDSによってほかの実験手段では得られない独特の物性パラメータが得られている。図1.4と図1.5にバナジウムとニオブにおける代表的なTDSスペクトルを示す<sup>10)</sup>。それぞれXは初期水素濃度 ( $X=[H]/[M] \times 100$ ) を示している。バナジウムでは380℃、ニオブでは500℃付近で水素の放出がみられることがわかる。これらには水素濃度変化と状態図の関係も併せて示した。これらからバナジウムとニオブでは $\alpha$ 相からの水素放出であることがわかる。チタン<sup>10)</sup>では二相からの水素放出も確認されている。さらにパラジウム<sup>13)</sup>などについても研究が行われている。

しかし固相が関与する反応のメカニズムは複雑であり、未だにこのようなシステムを明快に記述する手段は得られておらず、さらなる高機能の水素吸蔵合金の開発には水素吸蔵・脱離過程における特性について明らかにすることが急務とされている。

通常これらの研究は、気相・固相系における水素吸蔵合金の研究が中心であった。これらの主な利用は、

- ・ 水素の貯蔵と輸送
- ・ 水素の分離・精製



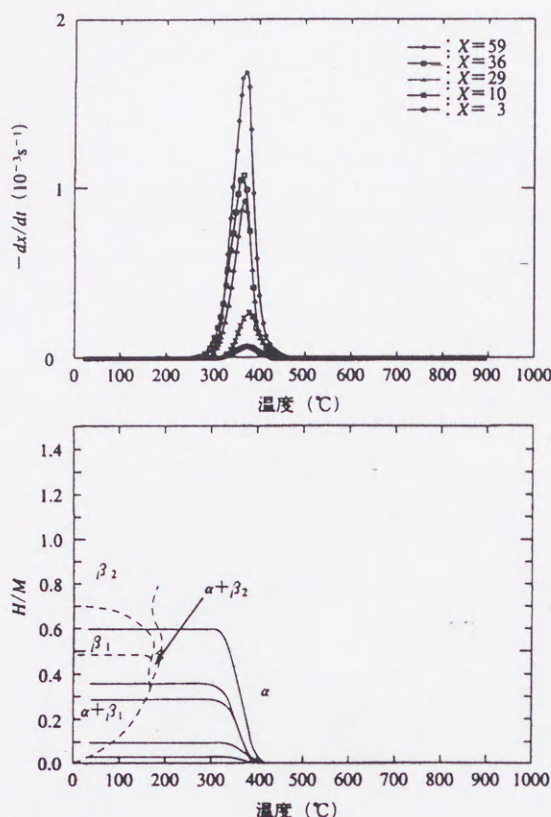


図1.4 VのTDSスペクトル（上）と水素放出における濃度変化と状態図の関係<sup>10)</sup>

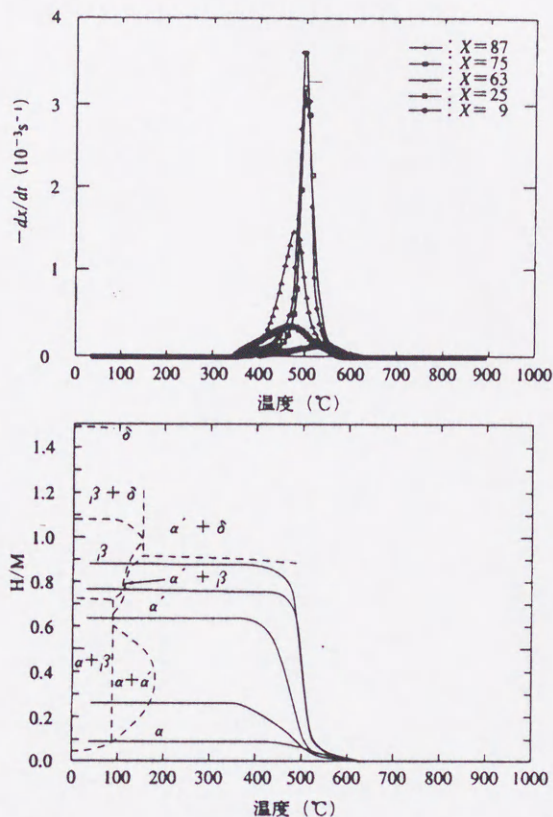


図1.5 NbのTDSスペクトル（上）と水素放出における濃度変化と状態図の関係<sup>10)</sup>

#### ・ 水素同位体の分離

などである。特に水素貯蔵と輸送の観点からは、直接水素として取り出すことができ、水素吸蔵合金が水素を吸収・放出する時の反応熱を供給または除去すればよく、エネルギー効率が良い。しかし、水素吸蔵合金微粉末は粉塵爆発を起こしたり、水素化状態で発火するなど取り扱いに注意を要する。

水素同位体利用では、Pdまたはそれを主成分とする合金について古くから研究が行われているが、近年、特に重要になってきた重水素やトリチウムを含めた研究は未だに非常に少ない。トリチウムの分離については1957年から開発研究が米国で進められ、熱拡散、選択的部分吸収、低温蒸留などの方法が行われてきた。現在ではTCAP (Thermal Cycling Absorption Process)法が開発されている。TCAP法は半連続ガスクロマトグラフ分離プロセス法であり、低温蒸留法と比べてコンパクトであるのが特色で



ある。

また、金属透過膜を用いた同位体分離も行われている。これはパラジウムを主成分とした合金の透過膜を水素の精製プロセス、ガス混合物からの水素分離、水素同位体分離に用いるものである。ほかのガスとの分離においても水素選択性が非常に大きいのが特徴である。これらの手法は通常、大量の水素を取り扱い、効率を高めるために気相-固相系で行われている。

一方、液相-固相系は液相として水、重水またはトリチウム水を用いることになる。トリチウムを取り扱うという点では、ガスよりも取り扱いが容易であるという特徴がある。さらに、有効水素濃度について注目した場合、液相-固相系は気相-固相系と比べて容易に高吸蔵率を達成することができ、その同位体効果もさらに高くなることが期待できる。しかし、未だに液相-固相における水素同位体効果については十分には明らかにされていない。そこで本研究では液相-固相系を用いて金属種の違いによる水素吸蔵率変化について調べることにした。

なお、電気分解法による水素と重水素の吸蔵に関しては、いわゆる固体内核反応の可能性に関連して主としてPd金属について高吸蔵率をめざして多くの実験研究がなされた<sup>14-16)</sup>。

## 1.5 主要遷移金属における水素の挙動

遷移金属における水素化物は金属結合型または侵入型(Interstitial hydride)と呼ばれ、水素原子が金属の結晶格子の間に入って存在し水素原子と合わせて金属水素化物を形成している。図1.6に周期律表と水素吸蔵特性についてまとめた<sup>10,11)</sup>。3(3A)から5(5A)族までは容易に水素化物を形成するのに対して6(6A)から10(8)族までは水素化物を形成しにくいことがわかる。しかし、パラジウムでは水素を容易に吸蔵する特異的な性質を持っていることがわかる。これらの中からチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、ニッケルとパラジウムにおける相図を図1.7から図1.12にそれぞれ示す<sup>17)</sup>。室温においてチタン、ジルコニウムでは水素吸蔵量が増加するに従って $\alpha + \beta$ 相から $\delta$ 相または $\epsilon$ 相へ変化することがわかる。一方、バナジウム、ニオブでは $\alpha + \beta$ 相から



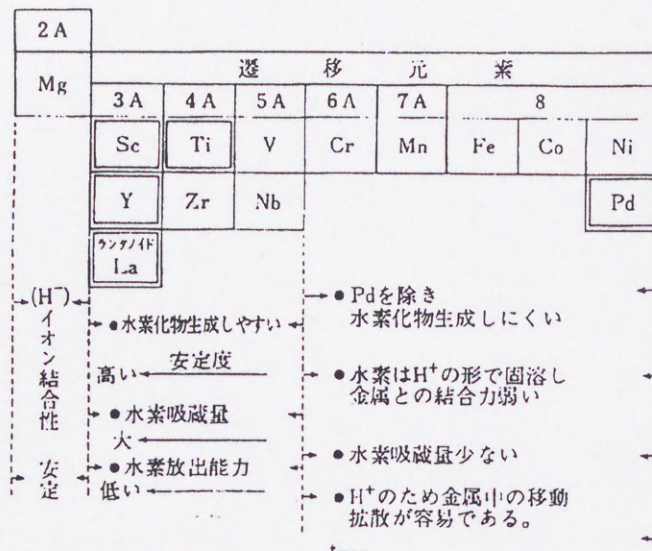


図1.6 周期律表と水素吸蔵特性<sup>10,11)</sup>

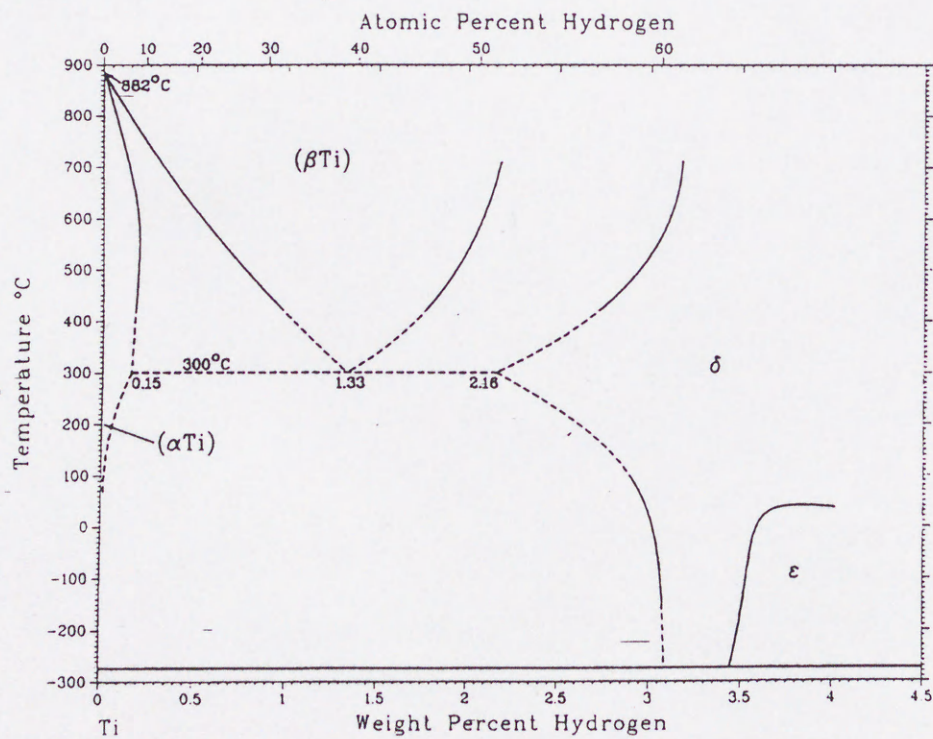


図1.7 Ti-H系の相図<sup>17)</sup>



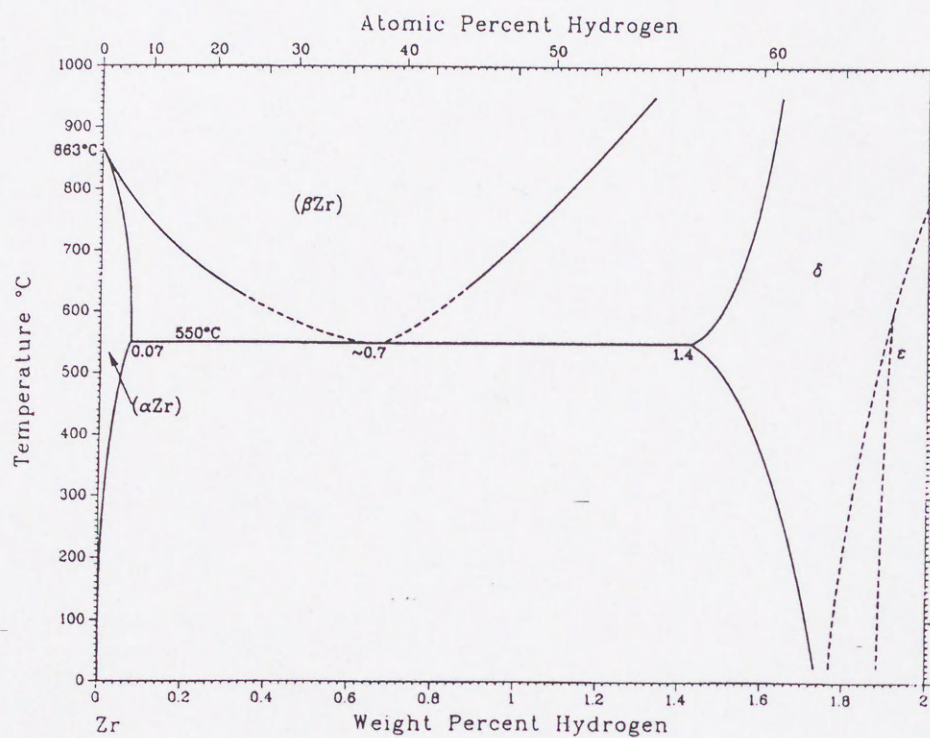


図1.8 Zr-H系の相図<sup>17)</sup>

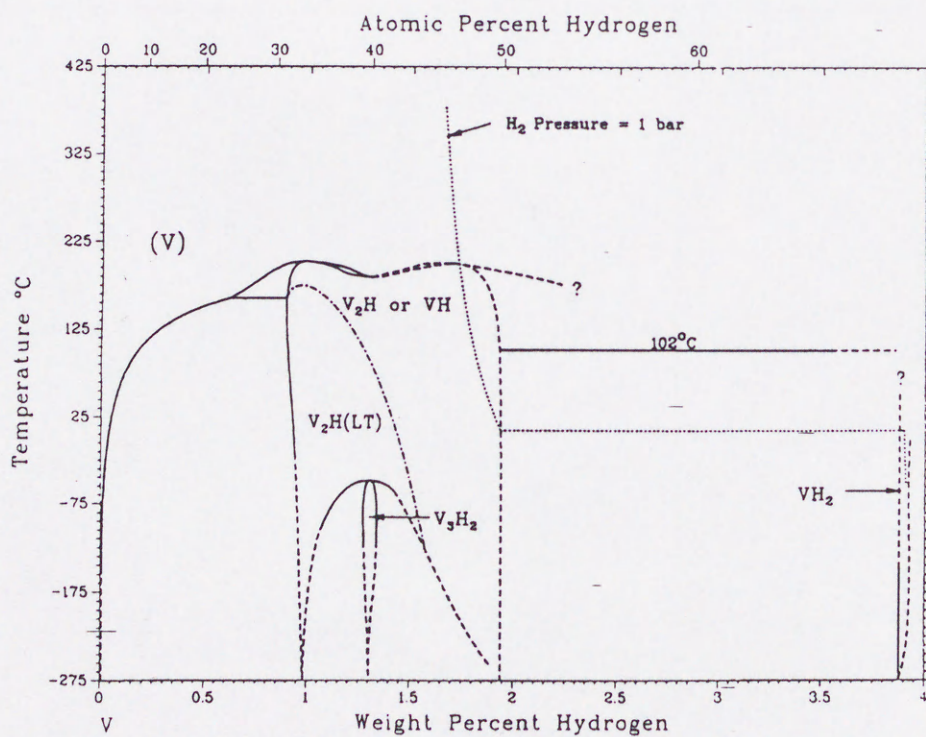


図1.9 V-H系の相図<sup>17)</sup>



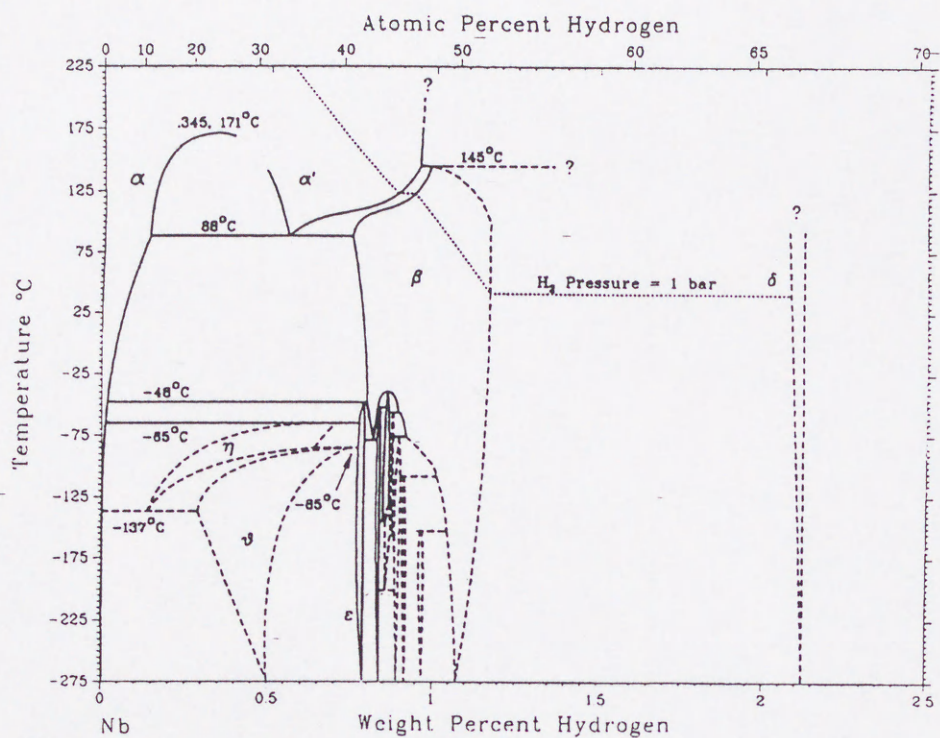


図1.10 Nb-H系の相図<sup>17)</sup>

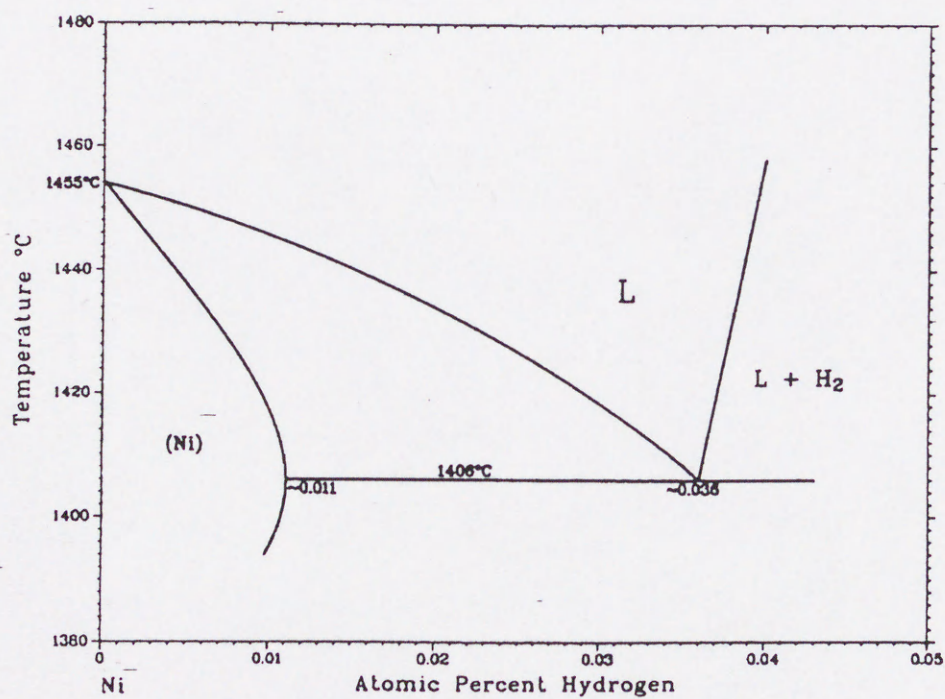


図1.11 Ni-H系の相図<sup>17)</sup>



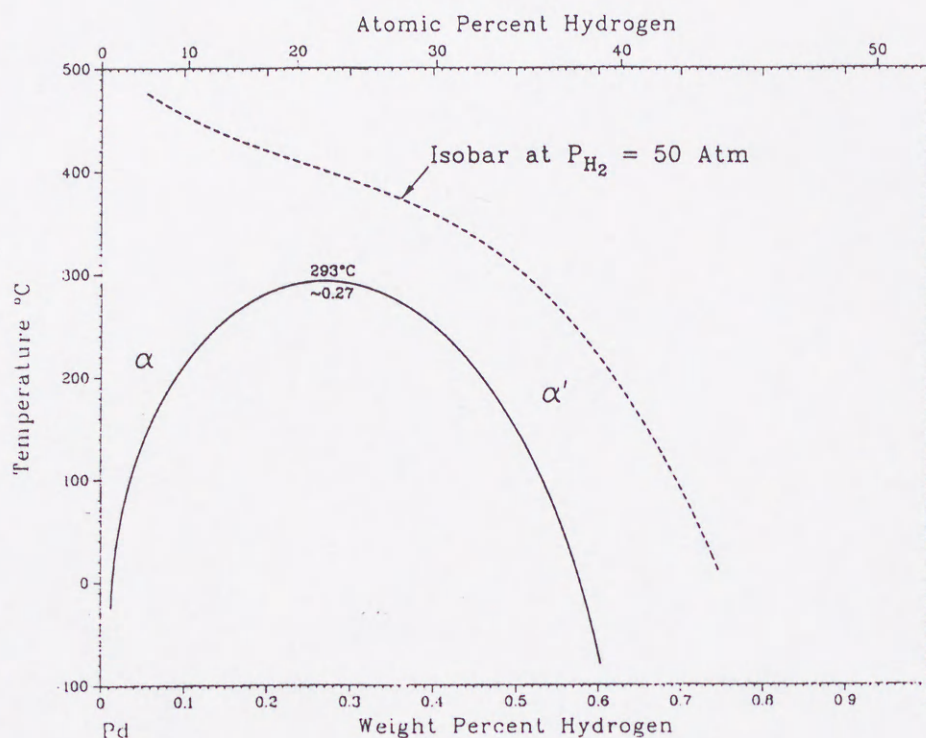


図1.12 Pd-H系の相図<sup>17)</sup>

$\beta$  相へ変化することがわかる。図1.11にはニッケルにおける高温領域における相図を示した。1400℃以上の高温領域においてわずかに水素を吸蔵することがわかる。しかし室温ではほとんど水素を吸蔵しないものと考えられる。一方、パラジウムでは $\alpha$  相から $\alpha + \alpha'$  相へ変化するが、別の結晶構造に大きく変化することはないことがわかる。また、高濃度域では未だ詳しくは調べられていないと考えられる。これら6種類の金属における結晶構造とそれらの水素化物の性質について表1.2にまとめた。これらの金属を結晶構造で分類すると金属の主要な構造であるhcp (hexagonal close-packed: 六方最密構造), bcc (body-centered cubic: 体心立方構造), fcc (face-centered cubic: 面心立方構造) 構造に分類することができる。優先水素吸蔵サイトや最大水素吸蔵率はそれぞれの結晶構造により異なることがわかる。

## 1.6 本研究の目的

本研究では水素吸蔵合金の主要構成元素について水素吸蔵・脱離特性を調べるために、これらの構成元素のうち結晶構造と周期律表の族に注目してhcp材料で4族であ



表1.2 主要な遷移金属における結晶構造とそれらの水素化物の性質

金属種	族	結晶構造	水素吸蔵優先サイト	最大吸蔵率 H / Metal	主要水素化物	水素化物における密度 (g/cm <sup>3</sup> )	生成熱 (KJ/mol H <sub>2</sub> )
Ti	4 (4A)	hcp	T-サイト	3	TiH <sub>2</sub>	3.7	-123.8
Zr		hcp	T-サイト	3	ZrH <sub>2</sub>	5.6	-162.8
V	5 (5A)	bcc	T-サイト	9	VH	5.4	-33.5
Nb		bcc	T-サイト	9	NbH	6	-18.4
Ni	10(8)	fcc	O-サイト	3	----	----	----
Pd		fcc	O-サイト	3	PdH <sub>0.56</sub>	11.8	-43.1



るチタン、ジルコニウム、bcc材料で5族であるバナジウム、ニオブ、10族でfcc材料であるニッケル、パラジウムの6種類の金属を選択した。結晶構造の違いによって水素は吸蔵できる最大理論量や吸蔵優先サイトが異なり、水素同位体における吸蔵・脱離挙動が異なることが期待される。これらに電気分解法を用いて水素と重水素を単独または同時に金属中に吸蔵させ、その水素吸蔵率、吸蔵水素同位体比を反跳粒子検出法(ERDA)と二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて測定することとした。さらに水素化物の生成を確認するためにX線回折法を用いて金属試料表面の格子定数変化を確認することとした。また、これらの分析手法はごく表面近傍に限られるため、金属内部での水素化物形成挙動を調べるために光学顕微鏡と微小領域X線回折法を用いて吸蔵した試料の断面について調べ、金属内部の水素化物形成を確認し、金属試料による水素吸蔵挙動の違いを明らかにすることとした。本研究における分析概念図を図1.13に示した。表面層と金属バルク内では水素吸蔵挙動が異なるとともに、水素化物が形成されて相が変化することにより、内部への水素吸蔵挙動に影響することが考えられ、これらの分析手法を用いて系統的に実験研究を遂行することにした。水素化物形成過程

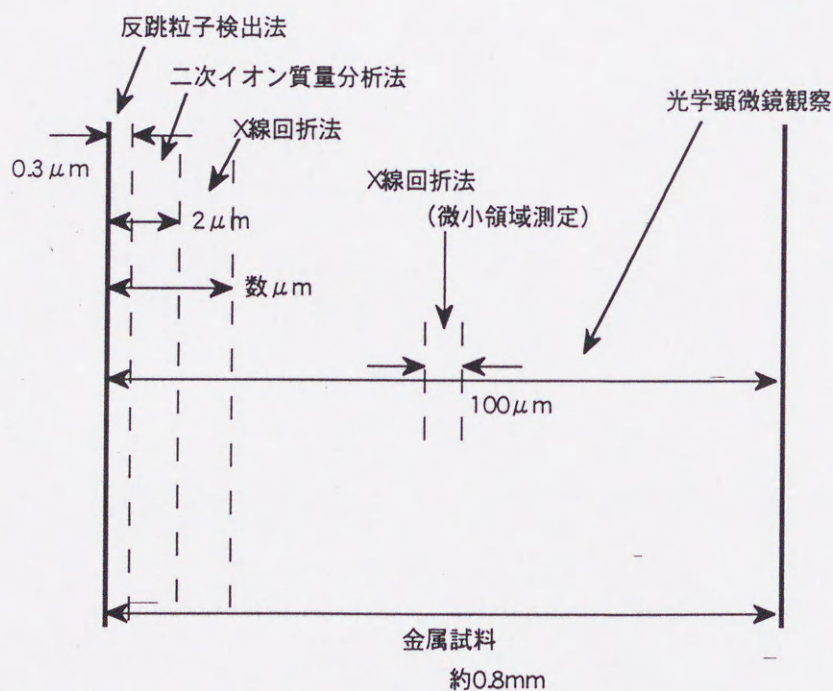


図1.13 水素吸蔵量分析概念図



において金属種によって相変化過程が大きく異なると共に金属中の水素の拡散係数も大きく異なるため、水素同位体の吸蔵過程に著しく影響するものと予想される。

水素または重水素単独吸蔵における同位体効果についてこれまでもさまざまな報告<sup>10)</sup>がなされているが、特に本研究では水素・重水素同時吸蔵過程に注目し、水素と重水素の同位体比を 1:1 に調整した電解液を用いることにより同時電気分解を行い水素・重水素共存下での水素吸蔵・脱離過程における水素同位体効果について検証することにした。

## 1.6 本論文の構成

本論文では、上記の目的達成のために水素吸蔵合金の主要構成元素について調べることとし、これらの構成元素のうち結晶構造と周期律表の族に注目してhcp材料で4族である Ti, Zr、bcc 材料で 5 族である V, Nb、10 族(fcc 材料)である Ni, Pd の 6 種類の金属を選択し、これらに電気分解法を用いて水素と重水素を単独または同時に吸蔵させたものを反跳粒子検出法と二次イオン質量分析法を用いて金属試料表面での水素同位体深さ方向分布を調べることにした。さらに水素化反応における金属試料の水素化物形成とそれに伴う格子定数変化について調べるためにX線回折法を用いて試料断面を、微小領域X線回折法により試料内部を調べるとともに光学顕微鏡を用いて金属種の断面観察をすることとした。さらに質量平衡方程式を用いて、水素吸蔵過程における水素同位体効果発現機構を明快に説明するモデルを構築した。また、拡散係数、水素化物生成熱をもとに水素脱離過程についても検討することとした。

第 1 章では本研究の背景について概説した。

第 2 章では、実験方法として、試料の調整方法、反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法、光学顕微鏡観察、X 線回折法の原理について概説し、これらの測定方法、評価方法について述べる。

第 3 章では反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法における各々の金属試料中の水素吸蔵率測定結果、水素同位体比深さ方向分布について述べる。さらに反跳粒子検出法を用いた等時加熱実験の結果について述べ、金属種による脱離挙動について明らか



にする。

第4章では光学顕微鏡による試料の断面観察とX線回折法を用いて電解水素吸蔵における金属試料表面の格子定数変化と微小領域X線回折法を用いた試料内部の格子定数変化についての結果について述べる。

第5章では電気分解モデルに基づいて質量平衡方程式を作成し水素吸蔵における実験結果に対する理論的解析について述べる。さらに水素脱離挙動についても考察し金属元素の水素吸蔵・脱離に及ぼす効果について述べ、選択した6種類の金属種によって水素吸蔵・脱離過程における同位体効果発現の過程について考察する。

第6章では上述の結果を受け、これらを総括し水素吸蔵・脱離過程を用いた水素利用と今後の展望について述べる。



## 参考文献

- 1) エネルギー教育研究会 現代エネルギー・環境論 (電力新報社, 1997).
- 2) 藤目和哉 エネルギー・資源 17 (1996) 233.
- 3) 小林 光 資源環境対策 34 (1998) 428.
- 4) 並木 徹 エネルギー・資源 17 (1998) 29.
- 5) トリチウム～究極のエネルギー源～ (日本原子力研究所).
- 6) 岡本眞實 トリチウム理工学, 電気学会雑誌 103 (1978) 1109.
- 7) エネルギー特別研究(核融合)総合総括班編 核融合研究における放射性物質「トリチウムを含む」処理対策の検討と関連技術研究の推進 (岡本眞實編集) (昭和61年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書, 1987).
- 8) 核融合特別研究総合総括班編 核融合関連放射性廃棄物処理・処分方策の技術的検討 (岡本眞實編集) (昭和62年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書, 1988)
- 9) 核融合特別研究総合総括班事業編 トリチウム資料集・1988 (岡田重文編集) (昭和62年度文部省科学研究費補助金研究成果報告書, 1988).
- 10) 田村英雄 水素吸蔵合金ー基礎から最先端技術までー (NTS Inc., 1998).
- 11) 大角泰章 水素吸蔵合金～その物性と応用～ (アグネ技術センター, 1993).
- 12) 大西敬三 水素吸蔵合金のおはなし (日本規格協会, 1993).
- 13) A Stern et al., J. Phys. F:Met. Phys., 14 (1984) 1625.
- 14) (財) エネルギー総合工学研究所 Pd への水素吸蔵に関する研究調査 (1995).
- 15) Progress in new hydrogen energy (Ed. Makoto Okamoto), (NEDO, Tokyo) (1996).
- 16) Proceedings of ICCF-7, ENECO (1997).
- 17) Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, (Ed. by T.B.Massalski), (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990).



## 第2章 実験方法

### 2.1 試料の前処理

#### 2.1.1 はじめに

金属試料中に水素を吸蔵させるためには試料表面を吸蔵しやすい表面に整える必要がある。これらは通常、初期活性化処理と呼ばれている。水素吸蔵においては金属表面の酸化被膜や水素以外のガス体の吸着によって金属の水素吸蔵が妨げられると考えられている。そのため、本研究では機械研磨により酸化被膜を除去し、真空焼鈍を行うことにより吸着・吸蔵残留ガスを取り除き、金属試料に対して初期活性化処理を行うこととした。

#### 2.1.2 前処理

本研究で用いた試料 (Ti, Zr, V, Nb, Ni, Pd) はすべて板状のものであり、パラジウムを除いてニラコ株式会社製のものを使用した。パラジウムについては田中貴金属株式会社製のものを使用した。各々の試料の純度と主な不純物については表 2.1 にまとめた。試料の厚みは 1.0mm であるが、バナジウムについては 1.5mm のものを使用した。試料はすべて 10 × 25mm に切断し使用した。

金属試料の板面は # 240, # 400, # 600, # 800 番のシリコンカーバイト付き耐水研磨紙、3 ミクロンと 1 ミクロンのダイヤモンド粒子入り研磨溶剤、0.06 ミクロンのコロイドシリカ溶液を用いて機械研磨を行い、鏡面仕上げした。使用した装置は、BUHLER 社製の ECOMET-3 型である。研磨することにより試料の厚さは約 0.2mm 程薄くなった。

表2.1 使用した試料の純度と主な不純物

Metal	Purity(%)	Fe	Cr	Sn	Si	Mn	Ta	C	N	O	H
Ti	99.9	<0.30%		—				0.01%	<0.005%	<0.138%	<0.002%
V	99.7	0.15%									
Nb	99.7	10ppm			20ppm		370ppm	8ppm	20ppm	59ppm	<10ppm
Ni	99.7	0.02%			0.01%	0.15%					
Zr	99.7	0.15%	0.02%	0.02%				0.01ppm			
Pd	99.99	1ppm		1ppm	1ppm	1ppm					



た。機械研磨した後、アセトンで約15分間超音波洗浄を行ない、真空焼鈍した。真空焼鈍は到達圧力 $10^{-7}$ Torr以下、Pdは1123Kそれ以外は973Kで10時間行い、試料中の残留ガスを放出させた<sup>1)</sup>。

### 2.1.3 電気分解の準備

電解液として用いる軽水はイオン交換水を用いた。重水はIsotec社から購入したものを使用し、同位体純度は99.9%である。残留有機物を分解するために軽水、重水共に使用前に強酸化剤である過マンガン酸カリウムを添加し蒸留した<sup>1,2)</sup>。蒸留後は伝導度計(東亜電子工業株式会社製CM-30S)を用いて蒸留水の伝導度を確認し、不純物の除去を確認した。蒸留前と蒸留後の電気伝導度はそれぞれ表2.2のとおりである。1.0MのLiOH, LiODとLiOD+LiOH水溶液は蒸留水または蒸留重水に添川理化学株式会社から購入した99.9%のアルゴンガス封入金属リチウムを溶解させて調整した。LiOD + LiOH 混合電解液の水素同位体比はD:H=1:1に調整した。

表2.2 蒸留前後における電気伝導度変化

	蒸留前	蒸留後
D <sub>2</sub> O	0.94	0.53
H <sub>2</sub> O	1.6	1.4

単位:  $\mu\text{S}/\text{cm}$

### 2.1.4 電気分解

電解セル概略図を図2.1に示す<sup>3,5)</sup>。金属陰極試料は白金線をスポット溶接し電解セルの中央に配置した。その回りに白金線を螺旋状に配置し陽極とし、これをパイレックス製電極ホルダーに固定した。白金線は接触などの影響を防ぐため電気分解に関与しない部分はテフロン熱収縮チューブで被覆した。電解液と冷却水の温度を測定するために5つの測温抵抗体を配置した。3本は電解液内の温度を測定し、それとは別に冷



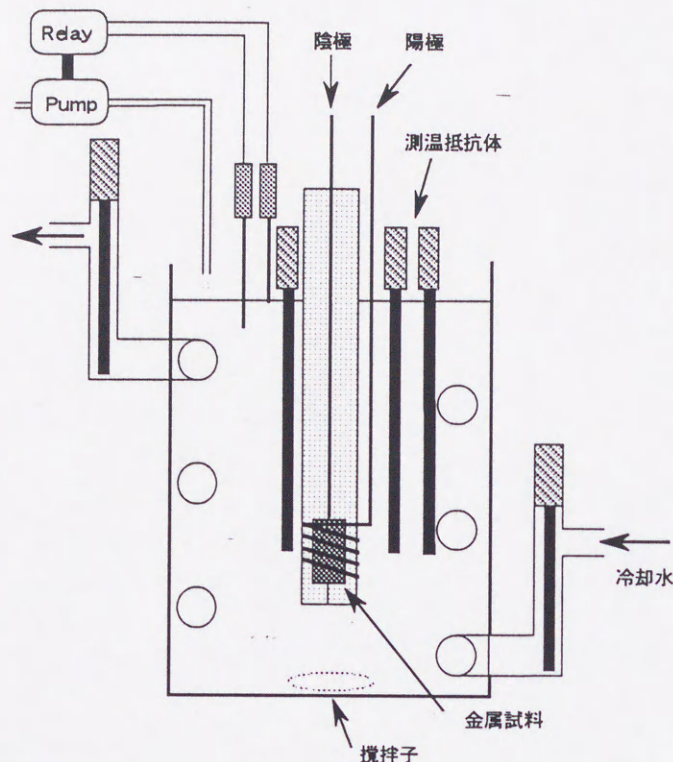


図2.1 電気分解セル概略図

却水の入り口と出口の温度を測定するように配置した。1.0M の LiOH、LiOD または LiOD+LiOH 電解液の液量は 400 ml になるようにした。スターラにより電解液を常時攪拌することにより電解液の温度を均一化した。電解液補充装置を取り付け、電気分解中に減少した電解液を自動的に補充できるようにした。電気分解セルには冷却管が一体となって取り付けられており、これにより電解液の温度は  $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$  に制御した。図 2.2 に電気分解装置概略図を示す。電気分解セルは 2 セット用意し、一度に 2 試料まで作成できるようにした。冷却水は冷却水タンクに蓄えられ、小松エレクトロニクス社製のクールニクス・サーキュレータ CTE42A によって一定温度に制御した。電気分解電源には菊水電子工業株式会社製の PAK35-20A 安定化直流電源を使用し、パワーサプライコントローラ PIA3200 を通して GP-IB コントローラと接続した。温度計には株式会社アドバンテスト製のデジタルマルチ温度計 TR2114H を用い、オートチャンネルセレクトタ TR19001 を用いて 5 チャンネルを一度に測定できるようにした。電源、温度計とも GP-IB コントローラを通してコンピュータで制御できるようにした。実験室の温度は  $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 50% 以下になるようにエアコンと除湿器により制御した。電



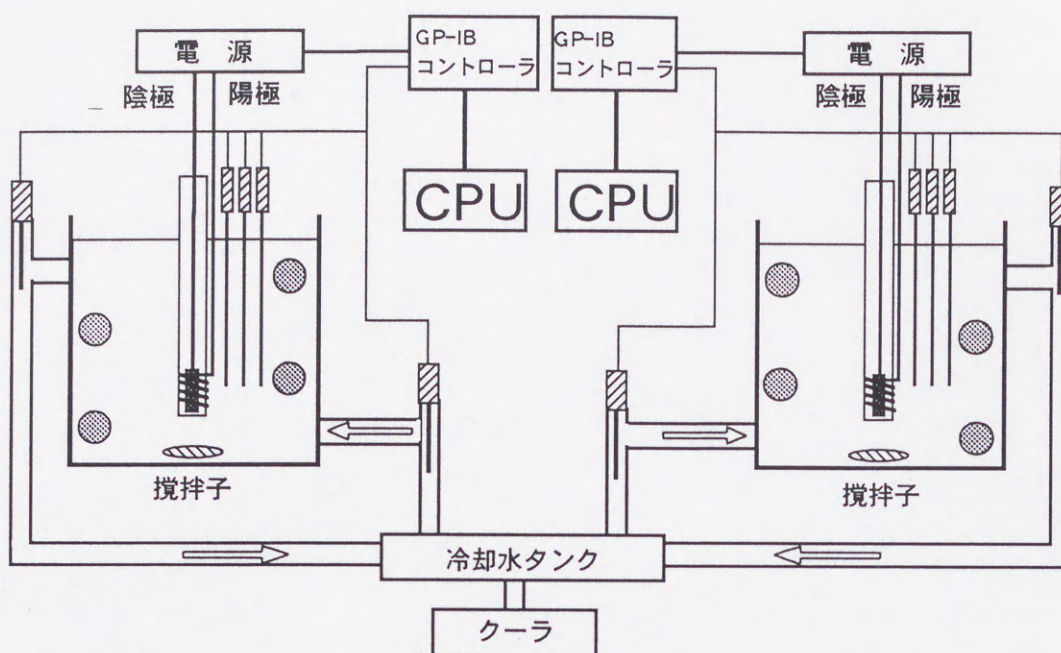


図2.2 電気分解装置概略図

流密度は $800\text{mA}/\text{cm}^2$ になるように制御し<sup>3,5)</sup>、電解期間は1日(86400秒)とした。抵抗法を用いてパラジウム中の水素吸蔵率を測定すると通常吸蔵される水素は約30分から1時間で飽和値に達することが明らかになっている<sup>3,4,6)</sup>が、これを保証するために電解期間を1日に設定した。

## 2.2 反跳粒子検出法(ERDA)測定

### 2.2.1 はじめに

反跳粒子検出法は入射粒子により反跳された標的粒子を検出する分析手法である。標的粒子が固体中にある場合、入射粒子、反跳粒子とも阻止能によりエネルギー損出を受けるため反跳粒子のエネルギーから深さの情報、強度から濃度に関する情報を得ることができる。

### 2.2.2 反跳粒子検出法の原理<sup>5,7-13)</sup>

図2.3に反跳粒子検出法の概略図を示す<sup>8)</sup>。イオンビームとして質量 $M_1$ の入射イオンAを考え、質量 $M_2$ の静止している原子(標的原子)Bに入射エネルギー $E_0$ で衝突し、入射イオンと原子が弾性散乱したとすると、散乱角と反跳角をそれぞれ $\phi$ 、 $\theta$ と



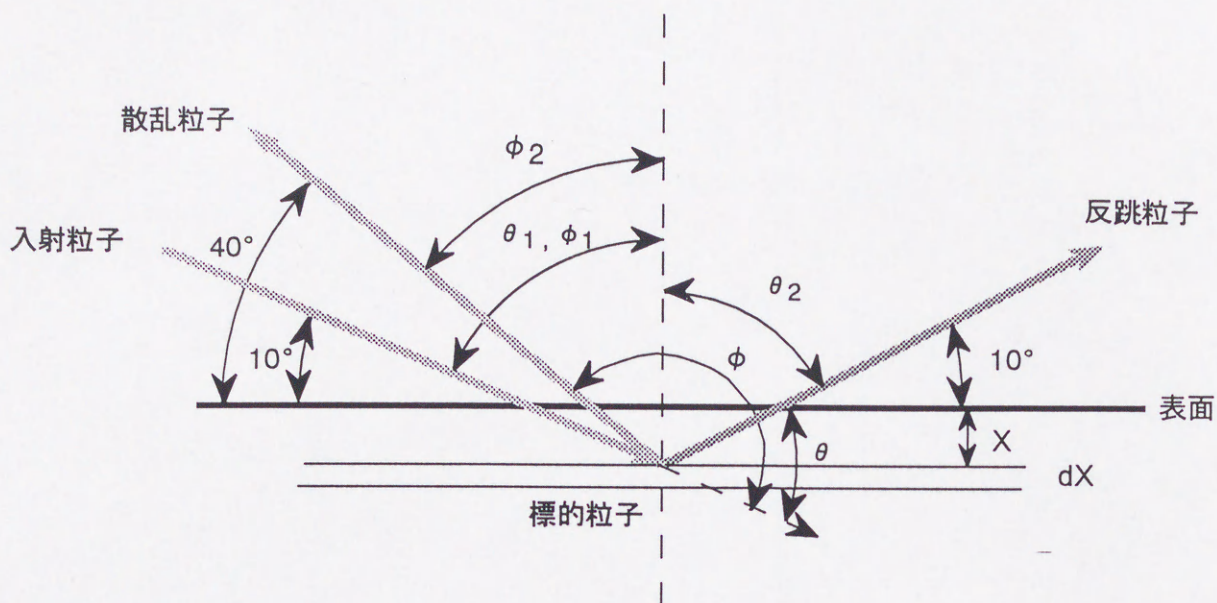


図2.3 反跳粒子検出法の概略図

すると衝突後の散乱イオンと反跳原子のエネルギー $E_1$ と $E_2$ はそれぞれ(2.1)、(2.2)式で表すことができる。

$$E_1 = \left( \frac{M_1 \cos \phi \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \phi}}{M_1 + M_2} \right)^2 E_0 = k_1 E_0 \quad (2.1)$$

$$E_2 = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta E_0 = k_2 E_0 \quad (2.2)$$

$k_1$ と $k_2$ は $k$ 因子と呼ばれるものである。 $E_1$ と $E_2$ は共に標的原子の質量に依存するものであり、 $E_1$ か $E_2$ を測定することによって原子を同定することができる。

観測される散乱粒子の収量 $H_A$ 、反跳粒子の収量 $H_B$ とすると次のような関係が得られる。

$$H_A = Q_A \Omega_\phi \sigma_S^{A \rightarrow B}(E_0) N_B dx \quad (2.3)$$

$$H_B = Q_A \Omega_\theta \sigma_R^{A \rightarrow B}(E_0) N_B dx \quad (2.4)$$



ここで $Q_A$ は入射粒子の照射量、 $\Omega_{\phi \text{ or } \theta}$ はそれぞれの立体角、 $\sigma_s^{A \rightarrow B}(E_0)$ と $\sigma_R^{A \rightarrow B}(E_0)$ はそれぞれエネルギー $E_0$ で入射したイオンAがBで散乱または反跳される断面積、 $N_B$ は標的原子の密度、 $dx$ は標的原子B中の深さ $x$ で入射イオンAと標的Bが相互作用する微小領域を示している。この式から標的粒子の密度を知ることができる。

ここで散乱または反跳断面積は1～3MeV領域で散乱角が90度以上の散乱は構成元素の原子核のクーロン場によるRutherford散乱と見なすことができる。ただし、水素、重水素などの軽元素においては核力の効果が無視できないために、単純にRutherford散乱断面積を用いることができない。標的粒子が入射粒子よりも重い場合は散乱断面積 $\sigma_s^{A \rightarrow B}(E)$ は(2.5)式のようなRutherford散乱断面積で与えられる。

$$\sigma_s^{A \rightarrow B}(E) = \frac{(Z_1 Z_2 e^2 / 2E)^2 (\cos \phi + \sqrt{1 - M_1^2 \sin^2 \phi / M_2^2})}{\sin^4 \phi \sqrt{1 - M_1^2 \sin^2 \phi / M_2^2}} \quad (2.5)$$

ここで $Z_1$ と $Z_2$ はそれぞれ入射イオンおよび標的原子の原子番号である。一方、ERDAは入射粒子よりも軽い粒子が反跳されるものであり、Rutherford反跳断面積 $\sigma_R^{A \rightarrow B}(E)$ は(2.6)式で表される。

$$\sigma_R^{A \rightarrow B}(E) = (Z_1 Z_2 e^2 / 2E_c)^2 / \cos^3 \theta \quad (2.6)$$

$$E_c = \frac{EM_2}{M_1 + M_2} \quad (2.7)$$

一般的にERDAは材料中の軽元素の分析に用いるので、同時にRBSで材料側の元素を分析することによって材料の主たる成分と比較し、かつ入射イオンの量を把握することが可能になる。

### 2.2.3 ERDA 測定

本研究において使用したイオン種は $^4\text{He}^+$ であり、ビームエネルギーは1.7MeVである。図2.4に装置概略図を示す<sup>10)</sup>。1.7MeVの $^4\text{He}^+$ イオンビームを発生させるために名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻森田研究室にある2.5MeV Van de Graaff



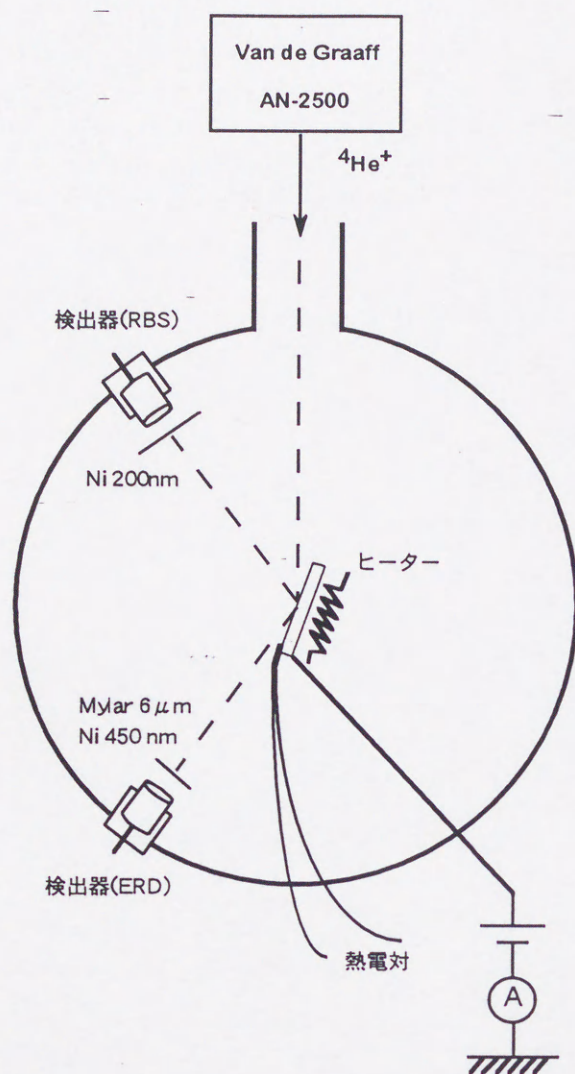


図2.4 2.5MeV Van de Graaffを用いた表面解析装置概略図<sup>10)</sup>

加速器を用いた。1.7MeVの一次 $^4\text{He}^+$ イオンビームは試料表面に対して $80^\circ$ の角度で試料に照射した。イオンビームの直径は1mmである。水素同位体の反跳イオンは試料表面に対して前方に $80^\circ$ の角度でシリコン半導体検出器(SSD)を用いて検出した。マイラー箔をシリコン半導体検出器(SSD)の前に配置し、散乱したヘリウムイオンが検出器に入らないようにした。 $\text{He}^+$ イオンの散乱角は $20^\circ$ である。ERDA測定中の試料表面への $\text{He}^+$ イオンの照射が正しく行われているかはRBSを測定することによって確認した<sup>5,7,8,9)</sup>。

等時加熱実験においては、図2.4で示したようにタングステンフィラメントをアルミナで覆った傍熱ヒーターを用いて試料を加熱した。試料表面温度をアルメル・クロメ



ル熱電対を用いて観測した<sup>5,7-9)</sup>。加熱時間は10分とし、加熱後は試料温度が約150℃以下に下がったことを確認してから測定を行った。

#### 2.2.4 水素吸蔵率の算出法

ERDA測定における水素の反跳粒子の収量は、

$$\begin{aligned} H_{H \text{ in } Me} &= Q_{He}^{Me} \Omega_{\theta} \sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0) N_H dx \\ &= Q_{He}^{Me} \Omega_{\theta} \sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0) \frac{dE}{[\varepsilon]_{ERD}^{Me}} \frac{N_{H \text{ in } Me}}{N_{Me}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

のようになる。ここで、 $H_{H \text{ in } Me}$ は水素の収量、 $Q_{He}^{Me}$ はヘリウムイオンビームの照射量、 $\sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0)$ は水素がヘリウムにより反跳される断面積（反跳断面積）、 $N_H$ は水素原子の密度、 $[\varepsilon]_{ERD}^{Me}$ はERDAにおける阻止能をそれぞれ示している。一方、RBSの収量は、

$$\begin{aligned} H_{He}^{Me} &= Q_{He}^{Me} \Omega_{\phi} \sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0) N_{Me} dx \\ &= Q_{He}^{Me} \Omega_{\phi} \sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0) \frac{dE}{[\varepsilon]_{RBS}^{Me}} \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表される。 $H_{He}^{Me}$ はヘリウムの収量、 $\sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0)$ はヘリウムがバルク金属により散乱される断面積（散乱断面積）、 $N_{Me}$ はバルク金属の密度、 $[\varepsilon]_{RBS}^{Me}$ はRBSにおける阻止能である。リファレンス物質としてグラファイト中に軽水素を飽和量まで注入したものを利用する。グラファイト中の反跳水素の収量と散乱ヘリウムの収量は(2.8)式と(2.9)式同様に(2.10)式と(2.11)式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H_{H \text{ in } C} &= Q_{He}^C \Omega_{\theta} \sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0) N_H dx \\ &= Q_{He}^C \Omega_{\theta} \sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0) \frac{dE}{[\varepsilon]_{ERD}^C} \frac{N_{H \text{ in } C}}{N_C} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} H_{He}^C &= Q_{He}^C \Omega_{\phi} \sigma_S^{C \rightarrow He}(E_0) N_C dx \\ &= Q_{He}^C \Omega_{\phi} \sigma_S^{C \rightarrow He}(E_0) \frac{dE}{[\varepsilon]_{RBS}^C} \end{aligned} \quad (2.11)$$



(2.8)式を(2.10)式で割ることにより(2.12)式の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{H_{HinMe}}{H_{HinC}} &= \frac{Q_{He}^{Me} [\epsilon]_{ERD}^C}{Q_{He}^C [\epsilon]_{ERD}^{Me}} \frac{N_{HinMe}/N_{Me}}{N_{HinC}/N_C} \\ \Leftrightarrow \frac{N_{HinMe}}{N_{Me}} &= \frac{H_{HinMe}}{H_{HinC}} \frac{Q_{He}^C [\epsilon]_{ERD}^{Me}}{Q_{He}^{Me} [\epsilon]_{ERD}^C} \frac{N_{HinC}}{N_C} \end{aligned} \quad (2.12)$$

同様に(2.9)式と(2.11)式から(2.13)式を得ることができる。

$$\frac{Q_{He}^C}{Q_{He}^{Me}} = \frac{H_{He}^C}{H_{He}^{Me}} \frac{\sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^C}{\sigma_S^{He \rightarrow C}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^{Me}} \quad (2.13)$$

(2.12)式と(2.13)式から水素の吸蔵率（金属原子数に対する水素または重水素原子数の比）は(2.14)式で表すことができる。

$$\frac{N_{HinMe}}{N_{Me}} = \frac{H_{HinMe}}{H_{HinC}} \frac{H_{He}^C}{H_{He}^{Me}} \frac{\sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^C [\epsilon]_{ERD}^{Me}}{\sigma_S^{He \rightarrow C}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^{Me} [\epsilon]_{ERD}^C} \frac{N_{HinC}}{N_C} \quad (2.14)$$

となる。同様にして重水素の吸蔵率を求めると、

$$\begin{aligned} \frac{N_{DinMe}}{N_{Me}} &= \frac{H_{DinMe}}{H_{HinC}} \frac{H_{He}^C}{H_{He}^{Me}} \frac{\sigma_S^{He \rightarrow Me}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^C [\epsilon]_{ERD}^{Me}}{\sigma_S^{He \rightarrow C}(E_0) [\epsilon]_{RBS}^{Me} [\epsilon]_{ERD}^C} \\ &\quad \times \frac{N_{HinC}}{N_C} \frac{\sigma_R^{He \rightarrow H}(E_0)}{\sigma_R^{He \rightarrow D}(E_0)} \end{aligned} \quad (2.15)$$

のようになる。ERDA と RBS の 1 原子あたりの阻止能  $\epsilon$  は、それぞれ(2.16)式と(2.17)式のように表すことができる。

$$[\epsilon]_{ERD}^{Me \text{ or } C} = k_2 \frac{\epsilon^{He \rightarrow Me \text{ or } C}(E_0)}{\cos \theta_1} + \frac{\epsilon^{He \rightarrow Me \text{ or } C}(k_2 E_0)}{\cos \theta_2} \quad (2.16)$$

$$[\epsilon]_{RBS}^{Me \text{ or } C} = k_1 \frac{\epsilon^{He \rightarrow Me \text{ or } C}(E_0)}{\cos \phi_1} + \frac{\epsilon^{He \rightarrow Me \text{ or } C}(k_1 E_0)}{\cos \phi_2} \quad (2.17)$$



これらの阻止能を求めるのに必要な定数は文献<sup>14,15)</sup>の値を用いて計算した。それぞれの元素における阻止能を表 2.3 にまとめた。ヘリウムが金属またはグラファイトに散乱される断面積はRutherford 散乱断面積を適用した。ヘリウムと水素については文献値<sup>16)</sup>を用いた。反跳断面積では $E_0=1.9\text{MeV}$ の時の値を用いた<sup>16)</sup>。水素吸蔵率を求めるのに必要なグラファイトのRBSとERDAの実験値を表 2.4 に示す<sup>12)</sup>。

表2.3 金属中の阻止能と散乱断面積

	$[\varepsilon]_{H,ERD}(10^{-15}\text{eV cm}^2/\text{atom})$	$[\varepsilon]_{D,ERD}(10^{-15}\text{eV cm}^2/\text{atom})$	$[\varepsilon]_{RBS}(10^{-15}\text{eV cm}^2/\text{atom})$	$\sigma_{\text{scattering}}(E_0)(\text{cm}^2/\text{Sr})$
Ti	297.34	400.97	476.83	$9.854 \times 10^{-25}$
V	321.14	434.40	520.60	$1.079 \times 10^{-24}$
Ni	307.62	411.95	476.76	$1.603 \times 10^{-24}$
Zr	434.22	584.26	691.26	$3.286 \times 10^{-24}$
Nb	435.57	586.23	689.93	$4.347 \times 10^{-24}$
Pd	415.13	557.50	643.35	$4.350 \times 10^{-24}$
C	123.33	-----	105.17	$6.036 \times 10^{-26}$

表2.4 グラファイトを用いたRBSとERDAの実験値

$H_{\text{HinC}}(\text{counts})$	$H_{\text{HinC}}(\text{counts})$	$N_{\text{HinC}}/N_{\text{C}}$
555	99	0.4

## 2.3 二次イオン質量分析法(SIMS)測定

### 2.3.1 はじめに

従来、水素深さ方向分析には、核反応法、スパッター誘起発光分光法、ラザフォード後方散乱法、スパッター誘起ガス質量分析法などが用いられている。これらは特殊な技術や装置を必要としたり、分解能が不十分であるなどの難点のため、広く利用されていない。二次イオン質量分析法はオージェ電子分光法やX線光電子分光法とともに電子材料や金属材料の表面分析装置として広く用いられており、水素の微小部分分析や深さ方向分析に上で示した測定法と同程度かそれ以上の分解能を備えており今後の



活用が期待されている<sup>17,18)</sup>。

### 2.3.2 二次イオン質量分析法の原理<sup>17,22)</sup>

固体試料表面に数100eV～数10keVのエネルギーの $O_2^+$ や $Cs^+$ などの一次イオンビームを照射すると図2.5に示したようにスパッタリングにより試料表面から原子が真空中に放出される。SIMSはこのスパッタ粒子の中からイオン化された粒子を電磁場や高周波電場を用いて質量分析することにより、試料表面に存在する元素の種類や濃度を評価する方法である。

SIMSは他の分析手法にはない次のような特徴がある。

- ①高感度(ppm～ppb)である。
- ②水素を含めた全元素の分析を行うことができる。
- ③深さ方向分析ができる。
- ④面分析や3次元分析ができる。

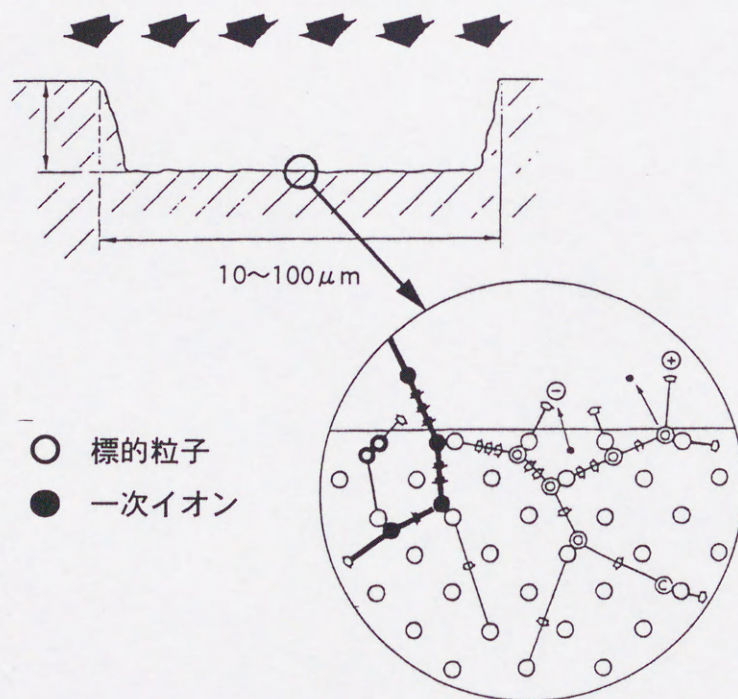


図2.5 二次イオン質量分析法における分析概念図<sup>21)</sup>



- ⑤同位体を分析できる。
- ⑥標準試料があれば定量分析ができる。
- ⑦表面の状態分析ができる。

しかし次のような注意点があげられる。

- ①破壊分析である。
- ②元素間の感度差が大きい。
- ③マトリックス効果が存在する。

測定データを評価する際にはこれらの注意点を考慮して評価する必要がある。

SIMSにおいて検出される元素Aの二次イオン強度 $I_A$ は一般的には(2.18)式で表すことができる。

$$I_A = \eta_A \gamma_A S C_A I_P \quad (2.18)$$

ここで $\eta_A$ はイオンAの装置透過率、 $\gamma_A$ は元素Aのイオン化率、Sはスパッタリング収率、 $C_A$ は元素Aの濃度、 $I_P$ は一次イオン電流量である。この式より、高感度分析を行うには $\eta_A$ 、 $I_P$ を大きくする必要がある、イオン透過率の高い装置などが必要である。また、 $\gamma_A$ は用いる一次イオン種や二次イオン種の極性によって大きく異なる。一般的にI、II、III、IV族の元素は一次イオンに $O_2^+$ を用い正イオンを、IV、V、VI、VII族の元素は一次イオンに $Cs^+$ を用い負イオンを検出すると高感度であることが知られている。検出下限を決定する要因として、二次イオン化率、目的元素以外の妨害イオンの存在、目的元素と同じ元素の妨害の存在が挙げられる。

SIMS装置は大別して一次イオン照射系、試料室、質量分析計、二次イオン検出系から構成されている。一次イオン照射系はイオン源、一次イオンの純化用の質量分離器、イオンビーム収束レンズ系と偏向部などから構成されている。質量分析計は二重収束型、四重極型やTOF型質量分析計が用いられている。二次イオン検出系はイオンの検



出・結像方法で走査型と写像型に大別することができる。

### 2.3.3 SIMS 測定

本研究で用いたSIMS装置は東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻小田原研究室にあるCAMECA IMF-4f<sup>21)</sup>である。装置の概略図を図2.6に示す。一次イオンとして酸素イオン( $O_2^+$ )を用い、加速電圧は15keV、ビーム電流は $4 \times 10^{-7}A$  (Si標準試料で決定)で行った。はじめに表面での不純物を調べるため表面質量分析を行った。 $e/m$ が1から220までの測定を行い、不純物について測定をした。次に深さ方向分析を行う前に $H_2^+$ (2.0156amu)と $D^+$ (2.0141amu)の分解能を調べた。そのスペクトルは図2.7に示すようになり $D^+$ として2.014amuを基準として測定すれば良いことが分かり、測定装置の分解能が1300以上であることを確認した。測定深さは、SIMS測定終了後、探針式あらさ計(Dektak)を用いて測定し、スパッタ時間と測定深さから計算により求めることとした。

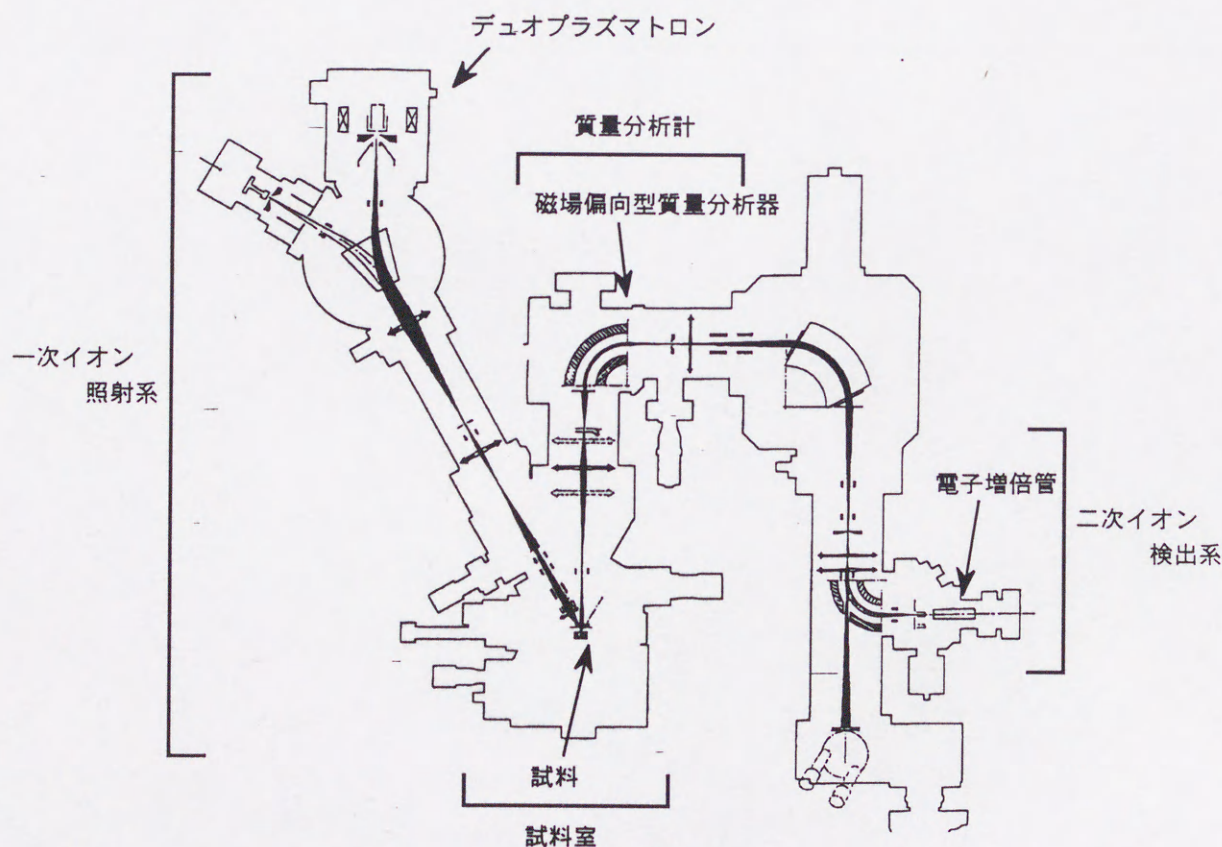


図2.6 二次イオン質量分析装置 (CAMECA IMF-4f) 概略図<sup>21)</sup>



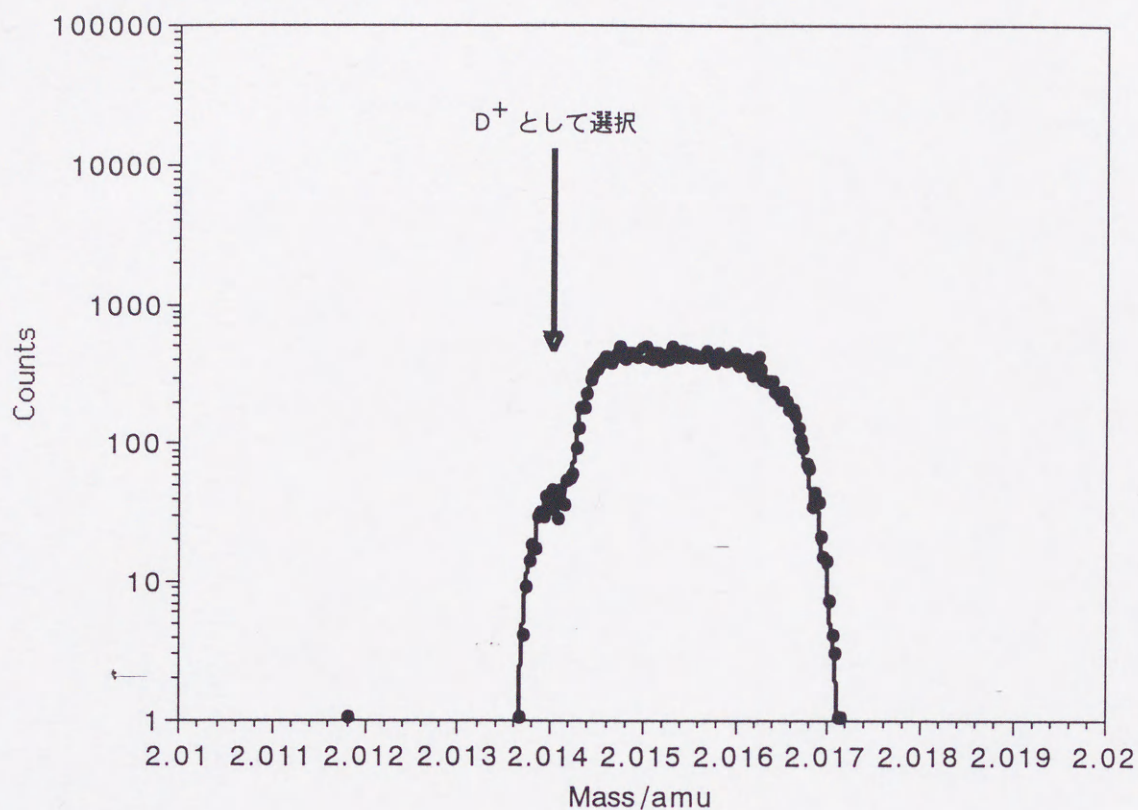


図2.7 SIMSにおける $\text{H}_2^+$ と $\text{D}^+$ の分解能

## 2.4 光学顕微鏡観察

### 2.4.1 はじめに

これまでの測定では、表面近傍の情報しか得ることができず、金属試料内部まで水素が均一に吸蔵され水素化物を形成しているのか否かを明らかにすることはできない。そこで、試料の断面を光学顕微鏡を用いて観察し、金属試料の違いによって水素化物生成挙動が異なるのか否かを明らかにすることとした。

### 2.4.2 実験方法

6種類の試料における未使用の試料と水素・重水素吸蔵済み試料に対して測定を行った。水素・重水素吸蔵済み試料は電気分解終了後、試料中央で切断し、切断面を観察することとした。試料をサンプルクリップとプラスチック樹脂固化剤を用いて、固定した。これらの試料に対して機械研磨を行い表面を鏡面になるように研磨した。研磨



は、9ミクロンダイヤモンド研磨剤、続いて3ミクロンダイヤモンド研磨剤を用いて表面を鏡面仕上げした。鏡面仕上げをした後、光学顕微鏡（Olympus BH2-UMA）で観察し、デジタルマルチスコープ（KEYENCE VH-6200C）にて画像データとしてコンピュータに取り込んだ。

## 2.5 X線回折法

### 2.5.1 はじめに

金属あるいは水素吸蔵合金の水素化物の構造決定のためには、X線回折と中性子回折が用いられる。水素化物には重い原子と軽い原子を含むことが多いが、重い原子の位置はX線回折法で決定することができる。水素のように軽い原子の位置決定は、X線の散乱能が小さいため、X線回折法では容易ではなく中性子回折法が用いられている。本研究では、水素化物の相変化を確認するためにX線回折法を用いて水素化前と後での格子定数の変化を観察することにした。さらに試料の内部の水素化物形成を確認するために微小領域測定装置を用いて、電解後の試料の断面におけるX線回折測定を行うこととした。

### 2.5.2 X線回折法の原理<sup>23,24)</sup>

物質によるX線の干渉散乱は、物質を構成している各原子の核外電子によって生じる。したがって、核外電子が多い重元素からなる物質ほど散乱が大きい。X線の回折は物質中の各原子からの散乱X線が互いに干渉した結果観測される現象である。結晶中では原子の集団が周期的に配列して空間原子を形成しており、その間隔は数Å程度である。波長がそれと同程度かそれ以下のX線が結晶に入射すると、各原子からの散乱X線が互いに干渉して回折現象を示すことになる。

等間隔にならんでいる原子網面によってX線が反射すると、平行に並んでいる原子網面の間隔を面間隔 $d(\text{\AA})$ 、網面に対するX線の入射角と反射角を $\theta$ とするとそれぞれの網面からの散乱波は隣接する網面からの散乱波と、光路差 $2d \sin \theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しいときにだけ位相がそろって回折が起こることになる。この条件をBraggの



条件と呼び、式(2.19)で表すことができる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.19)$$

この関係より格子間隔を求めることができ、試料を同定することができる。

X線回折計は次の四つの部分から構成されている。

- ① X線発生装置
- ② ゴニオメーター
- ③ 計数記録回路
- ④ 制御・演算回路

図2.8にX線ディフракトメーターの概略図を示す。焦点上にある光源から発散したX線は、焦点円に接するように平面試料によって回折されて、焦点円上の受光スリット

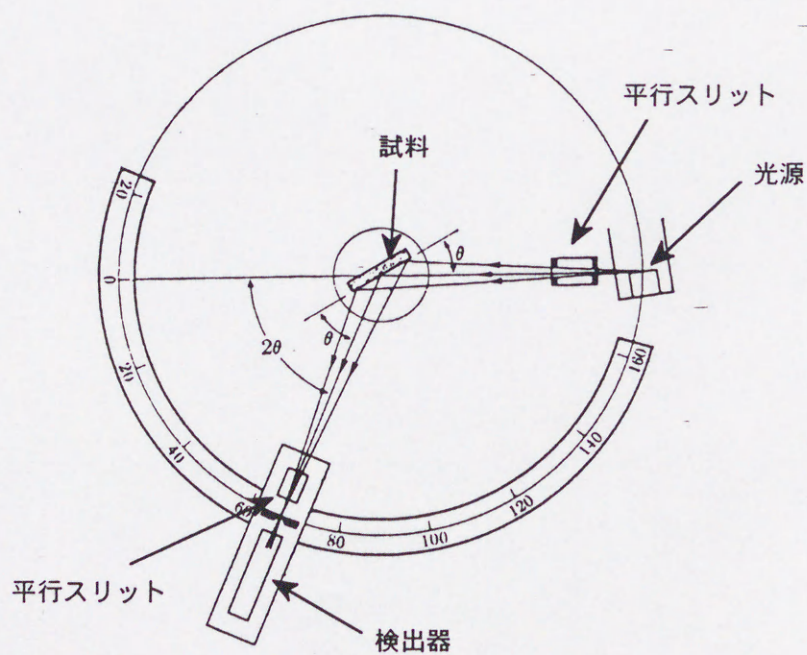


図2.8 X線ディフラクトメーター概略図<sup>24)</sup>



トに集中する。通常、検出器が試料の2倍の速さで回転するように作られており、試料に対するX線の入射角 $\theta$ と回折角 $\theta$ とは常に等しく、一次X線と回折X線とのなす角は $2\theta$ である。X線管球の焦点から出たX線は平行スリットを経て発散スリットを通過したX線だけが試料に入射する。試料からの回折X線は散乱スリットと平行スリットおよび受光スリットを経て検出器に入る。散乱スリットは発散スリットと同じ開口角のものを使用する。X線管球の焦点から試料の中心までの距離は等しい。検出器に入射したX線は増幅、電気シグナルに変換されADC, MCAを通してコンピュータに取り込まれる。

### 2.5.3 X線回折測定

X線回折測定には日本電子株式会社製のJDX-3530 X線回折システムを用いた。回折光学系とデータ処理システムの概略図を図2.9に示した<sup>24)</sup>。本装置は試料を中央に固定し、ゴニオメータに取り付けたX線検出器が試料の周りを回転する装置である。測定条件はすべてコンピュータから設定できるようになっている。X線検出器から取り込まれたシグナルは波高分析器、計数装置制御回路を通してコンピュータに取り込んだ。管球はCuを用い、管電圧は40kV、管電流40mAで行った。測定には板状の試料を用いた。水素吸蔵前の試料は2章で述べた初期活性化処理を施したのを用いた。水素吸蔵後の試料は1日間電気分解を行い、終了後直ちに測定した。次に試料を約2日間、電解液中で放置した後、試料を再度850℃で30分間真空焼鈍した後の試料を再焼鈍後試料として測定を行った。測定条件はステップ角 $0.1^\circ$ 、測定時間5秒で行った。試料の測定深さは、各試料の質量吸収係数と密度から約 $10\mu\text{m}$ 程度であり、パラジウムで最も短く約 $4\mu\text{m}$ であり、ニッケルで最大 $20\mu\text{m}$ 程度である。

### 2.5.4 微小領域X線回折測定

微小領域X線回折装置もX線回折測定と同様に日本電子株式会社製JDX-3530を用いた。装置の光学系を図2.10に示す<sup>24)</sup>。本装置はX線源、高精度3軸ゴニオメータと高性能湾曲型一次元位置敏感型比例検出器(PSPC)から構成されている。X線源はX



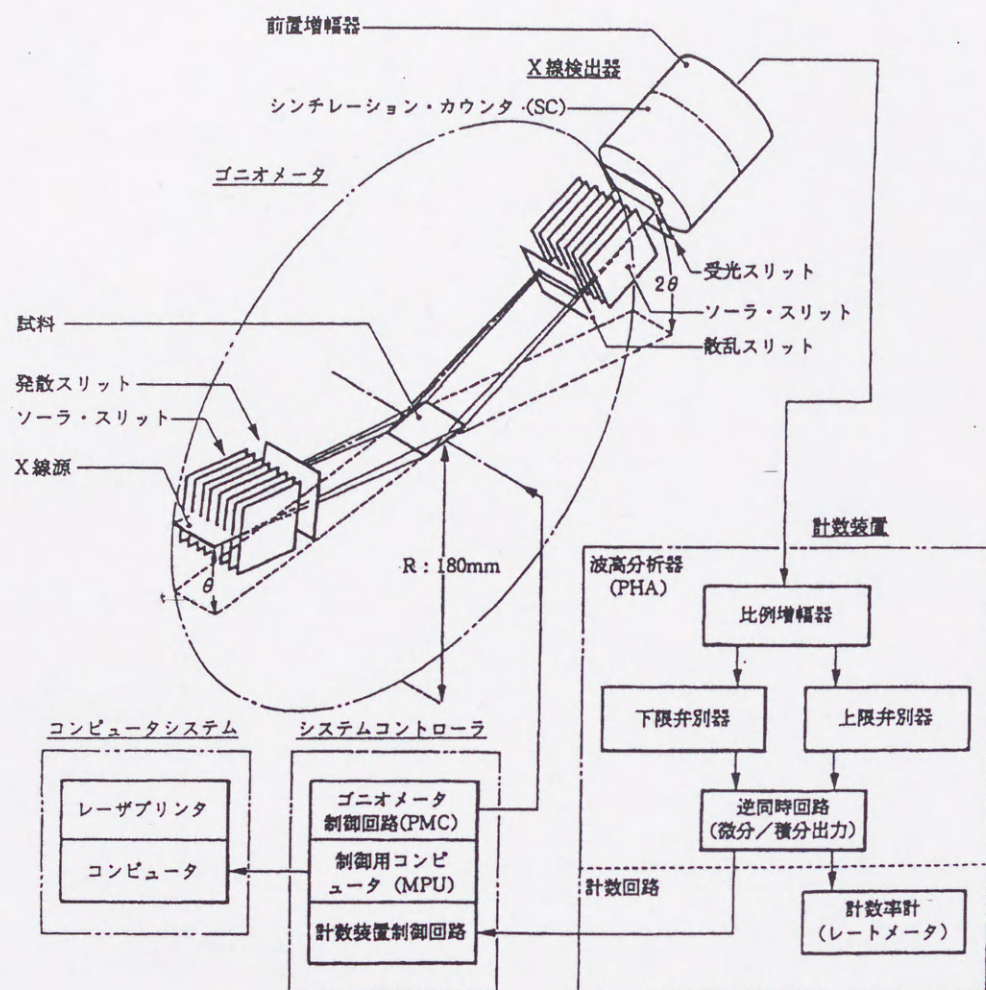


図2.9 本研究で用いたJDX-3530装置の回折光学系とデータ収集システム<sup>25)</sup>

線回折測定と同様のものを用い、管球はCuとし管電圧40kV、管電流40mAとした。X線は100  $\mu$ mのコリメータを用いて微小ビームに絞り、試料に照射した。この微小ビームがゴニオメータの3軸( $\omega$ 、 $\chi$ 、 $\phi$ )の回転中心に照射されるようになっている。さらに3軸( $\omega$ 、 $\chi$ 、 $\phi$ )を振動回転させることにより回折パターンを均一化することができるようになっている。これらの設定はITVにより測定位置を容易に決定することができるようになっており、測定中にもX線照射領域を観察でき、湾曲型一次元PSPCにより高感度、短時間の測定が可能である。本研究では3軸の振動角度は $\omega$ 、 $\chi$ と $\phi$ でそれぞれ5～20°、-10～10°、-10～10°とした。測定時間は6000



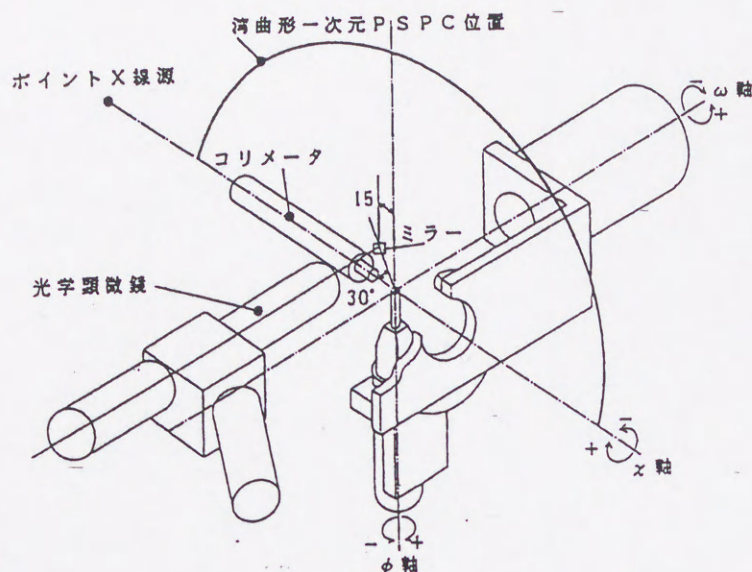


図2.10 本研究で用いたJDX-3530装置における微小領域X線回折装置光学系図<sup>25)</sup>

秒とした。

### 2.5.5 格子定数の決定<sup>25)</sup>

格子定数の正確な値を知ることは固溶体などを取り扱う場合非常に重要になってくる。本研究では電解吸蔵法により水素化物が形成していると考えられ、格子定数を正確に求めることは重要である。格子定数の測定は間接的ではあるが、容易に高い精度が得られる。

立方晶の場合格子定数 $a$ はどの格子面の面間隔 $d$ とも直接比例する。 $d$ を求めるためにはBragg角 $\theta$ がわかればよいが、Braggの法則に入ってくるのは $\theta$ ではなく $\sin \theta$ であるので $d$ または $a$ の精度は $\sin \theta$ の精度に依存する。正弦関数では $90^\circ$ 近傍で $\theta$ の変化にあまり影響を受けないので $\sin \theta$ の正確な値は $\theta$ が $90^\circ$ に近い値であれば、特に正確でない $\theta$ の測定からでも求めることができる。これらはBraggの法則を $\theta$ で微分することによって得ることができ(2.20)式のようになる。

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (2.20)$$



立方晶系では

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.21)$$

となる。従って次の関係を得ることができる。

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta \Delta \theta \quad (2.22)$$

この場合、 $\theta$  が  $90^\circ$  に近づくと  $\cot \theta$  は 0 に近づくので、 $\theta$  の誤差による  $a$  の誤差率も  $\theta$  が  $90^\circ$  に、または  $2\theta$  が  $180^\circ$  に近づくと 0 に近づく。従って高精度で格子定数を決定するためには  $2\theta$  が  $180^\circ$  に近いものを用いることが重要であるが、このような背面反射ビームは測定することができないが、測定された  $2\theta$  に対して図を描き  $2\theta = 180^\circ$  に外挿することによって真の  $a$  の値を求めることができる<sup>24)</sup>。

通常は  $a$  の値を  $\sin^2 \theta$  に対して描き、最小二乗法を用いて外挿する手法を用いる。本研究でもその手法を用いて格子定数を決定した。



## 参考文献

- 1) 谷中慎一郎 電解によるPdへの水素の吸蔵・脱離における同位体効果に関する基礎研究 (東北大学学位論文, 1997).
- 2) JISハンドブック 日本規格協会編, 10, 公害関係, 976.
- 3) Y.Oya et al., Progress in New Hydrogen Energy (Ed. Makoto Okamoto) (NEDO, Tokyo) 2 (1996) 443.
- 4) Y.Oya et al., Proceedings of ICCF-7, ENECO (1998) 285.
- 5) Y.Oya et al., J. Nucl. Mater., to be published.
- 6) 有賀 理 電気分解による重水素のPdへの吸蔵に関する基礎研究 (東京工業大学修士論文, 1996).
- 7) 土屋 文 反跳粒子検出法を用いた黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉と再放出の同位体効果に関する研究 (名古屋大学博士論文, 1997).
- 8) 鈴木達也 放射線利用調査報告書 (若狭湾エネルギー研究センター報告書, 1997) 126.
- 9) 鈴木達也 放射線利用調査報告書 (若狭湾エネルギー研究センター報告書, 1998) 141.
- 10) K.Morita and Y.Hasebe, Memoris. School. Eng. Nagoya Univ. 45 (1993) 57.
- 11) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 227 (1996) 195.
- 12) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1065.
- 13) 小野智信 電解吸蔵水素水素挙動における同位体効果 (東京工業大学修士論文, 1997).
- 14) H.H.Anderson and J.F.Ziegler, Hydrogen Stopping Powers and Ranges in All Elements Vol.3, Pergamon Oxford, 1997.
- 15) J.F.Ziegler, Helium Stopping Powers and Ranges in All Elements Vol.4, Pergamon, Oxford, 1997.
- 16) S.Nagata et al., Nucl. Instrum. Meth. B 6 (1985) 533.
- 17) 大坪孝至 金属材料中の水素のSIMSによる分析, 質量分析 32 (1984) 267.



- 18) 黒崎和夫 表面・局所分析の実際 (講談社サイエンティフィック, 1980).
- 19) 塚本和芳ほか SIMSの電子材料への応用, J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn. 45 (1997) 187.
- 20) 小田原 修 二次イオン質量分析法, イオンマイクロアナライザー装置利用成果報告書, 東京工業大学大学院総合理工学研究科イオンマイクロアナライザー装置運営委員会 (小田原修編集) (1997) 83.
- 21) CAMCA ims-4f User' s Guide (CAMECA).
- 22) 松田 久 マススペクトロメトリー (朝倉書店, 1983).
- 23) 加藤誠軌 X線回折分析 セラミックス基礎講座 3 (内田老鶴圃, 1990).
- 24) カリティ X線回折要論 (松村源太郎 訳) (アグネ, 1980).
- 25) 日本電子株式会社 JDX-3530 X線回折システム取扱説明書 (日本電子株式会社).



## 第3章 反跳粒子検出法と二次イオン質量分析法を用いた金属中の水素同位体吸蔵率と水素同位体比の測定

### 3.1 反跳粒子検出法を用いた水素同位体吸蔵率測定

#### 3.1.1 はじめに

金属中の水素同位体吸蔵率を測定するために、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻森田健治研究室にある表面解析装置室で反跳粒子検出法<sup>3,9)</sup>を用いて散乱ヘリウムイオンと反跳水素・重水素イオンを同時に測定し、金属試料中の水素吸蔵率を評価した。さらに等時加熱法を用いて金属試料からの水素・重水素脱離測定を行った。

#### 3.1.2 反跳粒子検出法による測定評価方法

図3.1に各試料のラザフォード後方散乱(RBS)スペクトルをすべて示す。入射粒子であるヘリウムイオンビームが衝突する標的粒子(金属試料)により散乱されると標的粒子により散乱ヘリウムイオンのエネルギーが異なるため、スペクトルの高エネルギー端はそれぞれの試料において異なる。K因子とこれらの後方散乱スペクトルの高エネルギー端におけるMCAチャンネルには一次の相関がある。本研究におけるこれらの相関を図3.2に示した。さらに最小二乗法を用いて一次近似で関数を求め、併せて示した。一次近似式は、(3.1)式ようになった。

$$f_K = 8.4 \times 10^{-4} \times \text{Channel} + 1.8 \times 10^{-1} \quad (3.1)$$

それぞれ $f_K$ はK因子の値、ChannelはRBSスペクトルにおける各試料における高エネルギー吸収端のチャンネル数を示している。これらより本研究でもほぼ一次の相関があることがわかった。これらから逆に未知の元素のピークを推定することができる。図3.1で示したようにほぼすべての試料において、875チャンネルあたりにピークを見ることができる。これはK因子より白金と推定することができ、電気分解における陽



極として用いた白金線から溶出し、試料表面に付着したものと考えることができる。しかし、これらの量は3.2章のSIMS測定の結果で述べるようにわずかであり、水素吸蔵・脱離に大きな影響を与えることはないと判断した。

次にラザフォード後方散乱スペクトルと同時に計測した反跳粒子スペクトルを図3.3に示す。代表的なチタンとパラジウムについて示した。水素と重水素の立ち上がりチャンネル番号は試料によらずほぼ一定であった。水素の立ち上がりチャンネルは約450チャンネル、重水素は約650チャンネルあたりであった。水素、重水素ともに立ち上がりチャンネルが試料の表面に相当し、チャンネルが小さくなるに従い試料の内部に向かう。水素のスペクトルは重水素のカウント数と水素のカウント数が加算されて示されるので重水素のスペクトルを外挿し、外挿線との差から水素のスペクトルを決定した。水素吸蔵率を求める場合は、この手法を用いて水素と重水素のスペクトルを分離した後、(2.14)式と(2.15)式を用いて金属中の水素または重水素の吸蔵率を決定した。

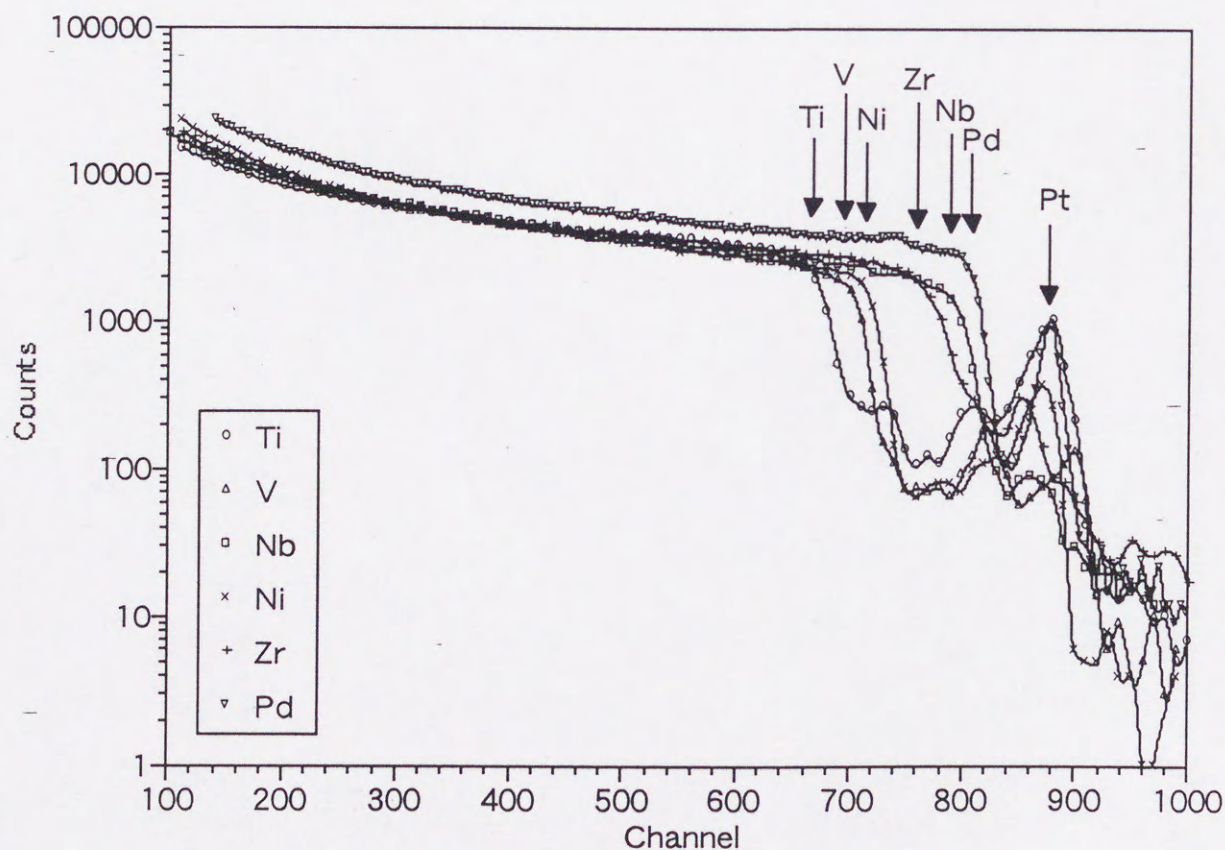


図3.1 ERDA測定における各試料のラザフォード後方散乱スペクトル



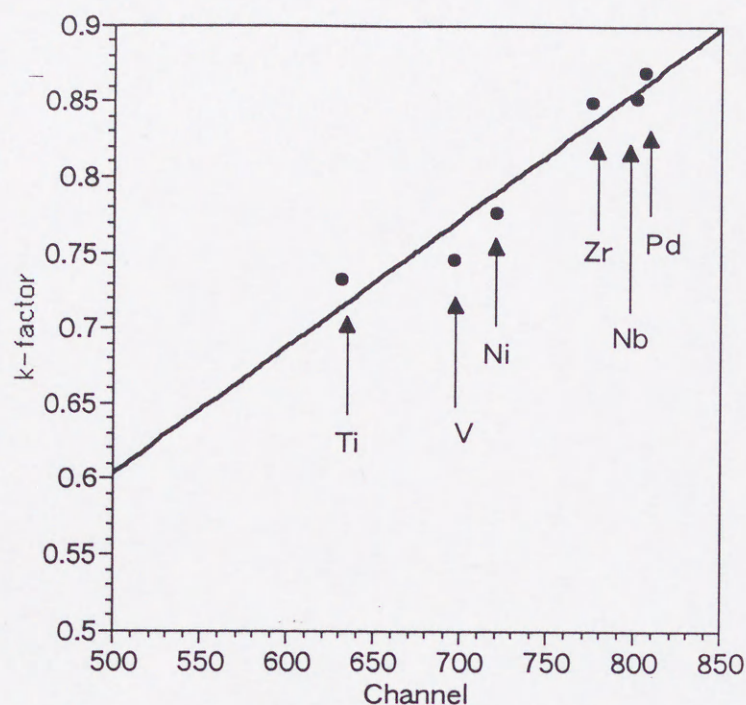


図3.2 ERDA測定におけるラザフォード後方散乱スペクトルにおけるコンプトンエッジとK因子との相関

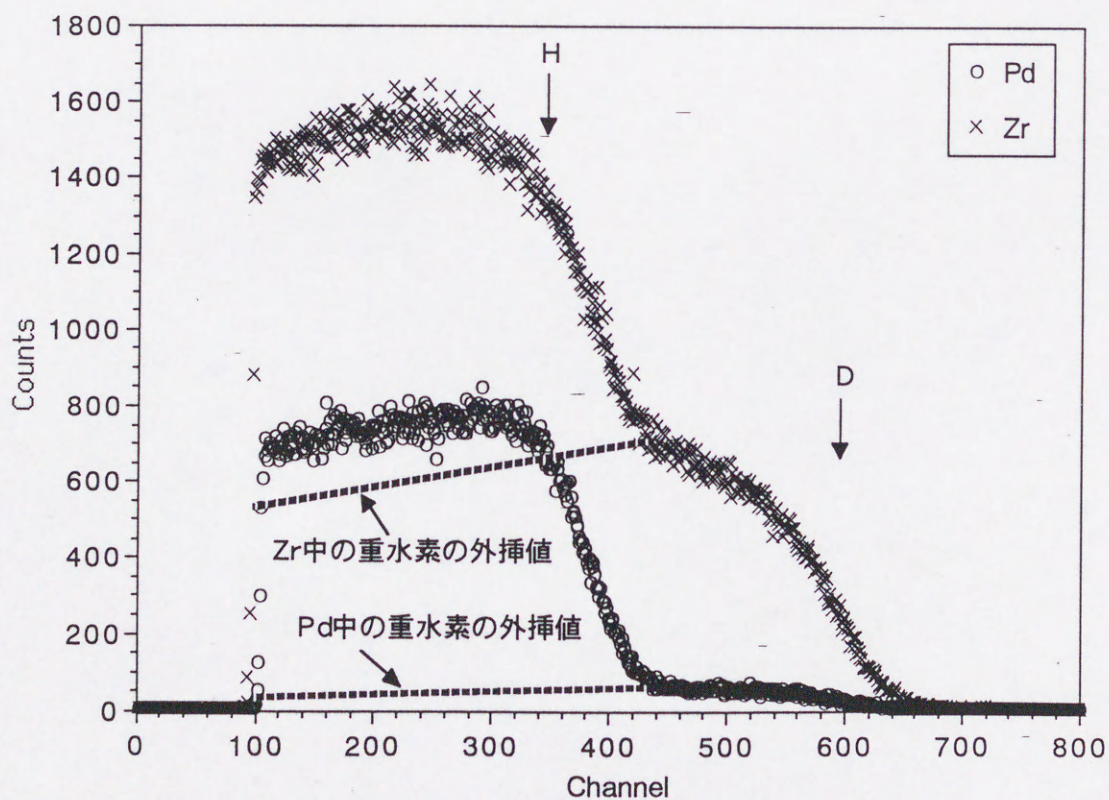


図3.3 PdとZrを用いた同時電気分解における反跳水素・重水素のERDAスペクトル



### 3.1.3 単独電解と同時電解における金属中の水素同位体吸蔵率変化測定

単独電気分解における各々の試料における水素同位体吸蔵率を図3.4～図3.9に示す。重水素の試料では表面に付着した水素のピークがわずかに $0.15\mu\text{m}$ あたりに見られるものがある。これらは波線により重水素の吸蔵率を外挿し、評価した。水素吸蔵率はそれぞれスペクトルのピーク位置で決定し、有効数字を小数点以下2桁とした。チタン(図3.4)、ジルコニウム(図3.5)とバナジウム(図3.6)では水素と重水素によって吸蔵率が異なることがわかる。水素吸蔵率はジルコニウムで最も高吸蔵率を達成しており、 $\text{H}/\text{Zr}=2.5$ 、 $\text{D}/\text{Zr}=1.7$ に達している。水素同位体比( $\text{D}/\text{H}$ )は0.68であることがわかった。ジルコニウムと同じ結晶構造であるチタンでは吸蔵率は水素と重水素それぞれで $\text{H}/\text{Ti}=1.0$ 、 $\text{D}/\text{Ti}=0.65$ であり、 $\text{D}/\text{H}$ は0.65であることがわかる。これらより水素吸蔵率は材料によって大きく異なるが、水素同位体比はほぼ同じであることがわかる。ニオブ(図3.7)では水素同位体吸蔵率は水素で1.8、重水素で1.7程度となり、水素と重水素ではほとんど水素吸蔵率が変化しないことがわかる。パラジウム(図3.9)でも水素同位体吸蔵率は水素と重水素ではほとんど変化せず、それぞれ0.7となることが明らかとなった。一方、ニッケル(図3.8)ではほとんど水素を吸蔵しないことがわかる。ニッケル試料表面での水素、重水素の増加は、表面に吸着した水素または重水素によるものだと考えられ、重水素系ではバックグラウンドと思われる水素のピークも見られた。

次に水素と重水素を同位体比1:1で混合したものを用いて電気分解を行い、水素同位体を金属試料内へ吸蔵させた。これらの結果を図3.10～3.15に示す。これらから水素同位体の吸蔵率を比較すると、本研究で選択した試料の中でチタン(図3.10)、ジルコニウム(図3.11)は水素同位体比がもっとも大きいことがわかった。水素同位体の総吸蔵率( $(\text{H}+\text{D})/\text{Metal}$ )は、チタンで1.0、ジルコニウムで1.7程度であり、単独電気分解時と同様に高吸蔵率を達成していることが判明した。水素同位体比はチタンで $\text{D}/\text{H}=0.43$ 、ジルコニウムで $\text{D}/\text{H}=0.52$ であり、単独電気分解での水素吸蔵率と比較すると同位体効果が大きいことがわかる。一方、バナジウム(図3.12)では単独電気



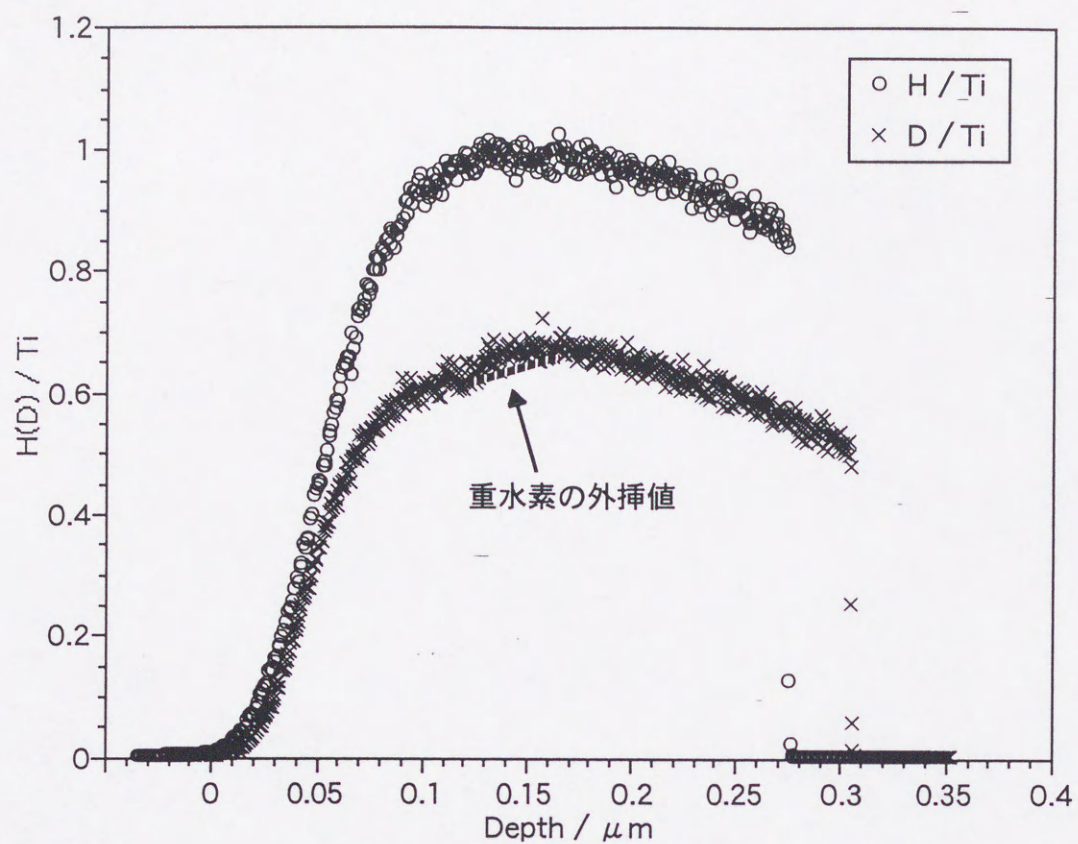


図3.4 LiOHまたはLiODを用いた単独電気分解におけるTi中の水素吸蔵率深さ方向分布

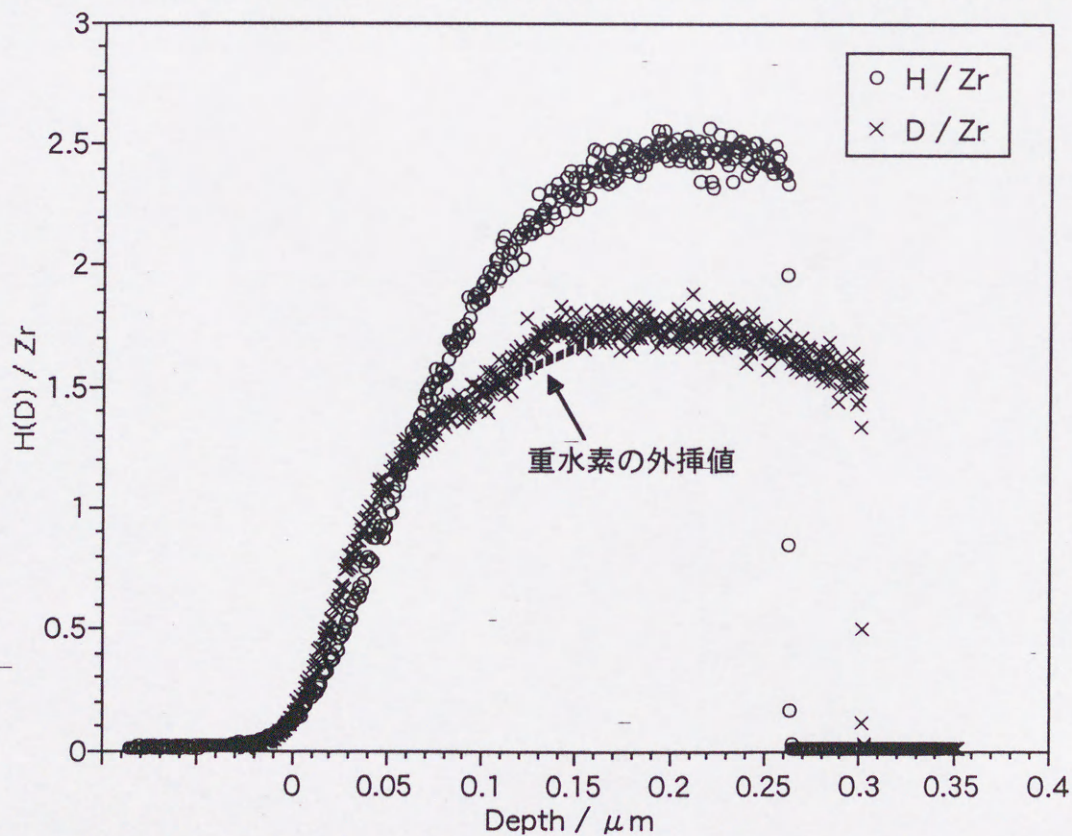


図3.5 LiOHまたはLiODを用いた単独電気分解におけるZr中の水素吸蔵率深さ方向分布



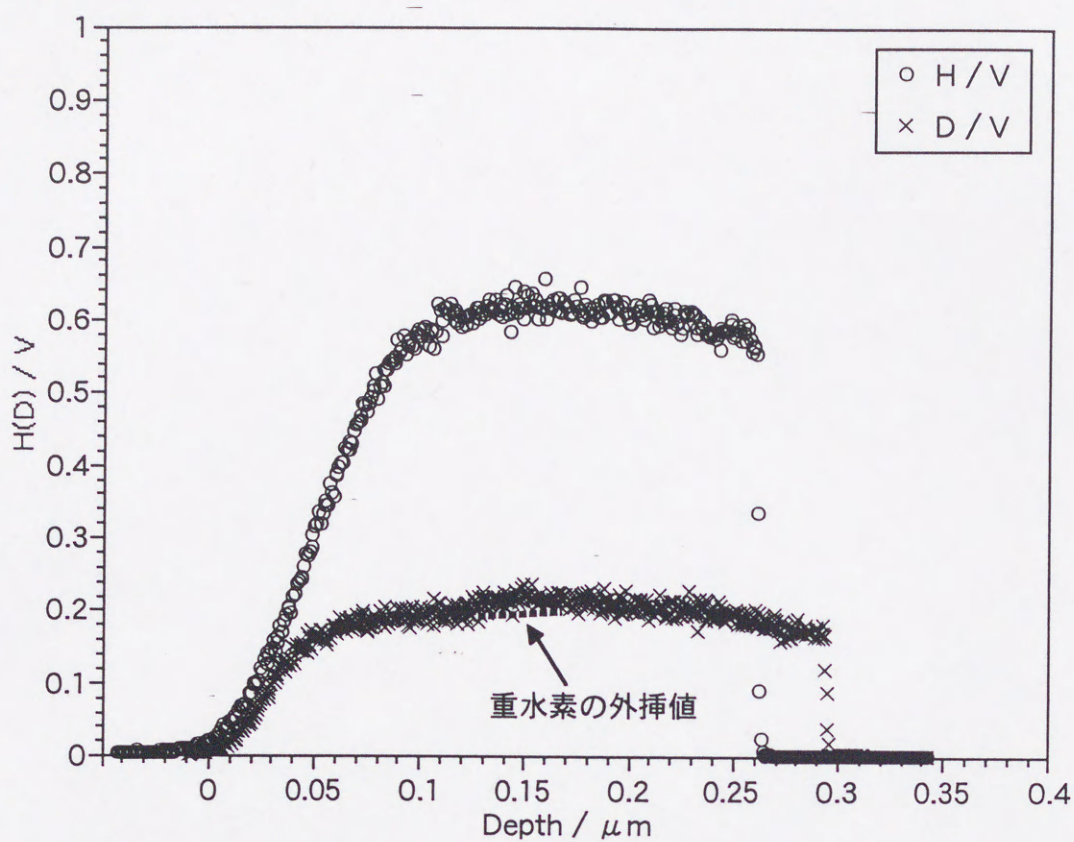


図3.6 LiOHまたはLiODを用いた単独電気分解におけるV中の水素吸蔵率深さ方向分布

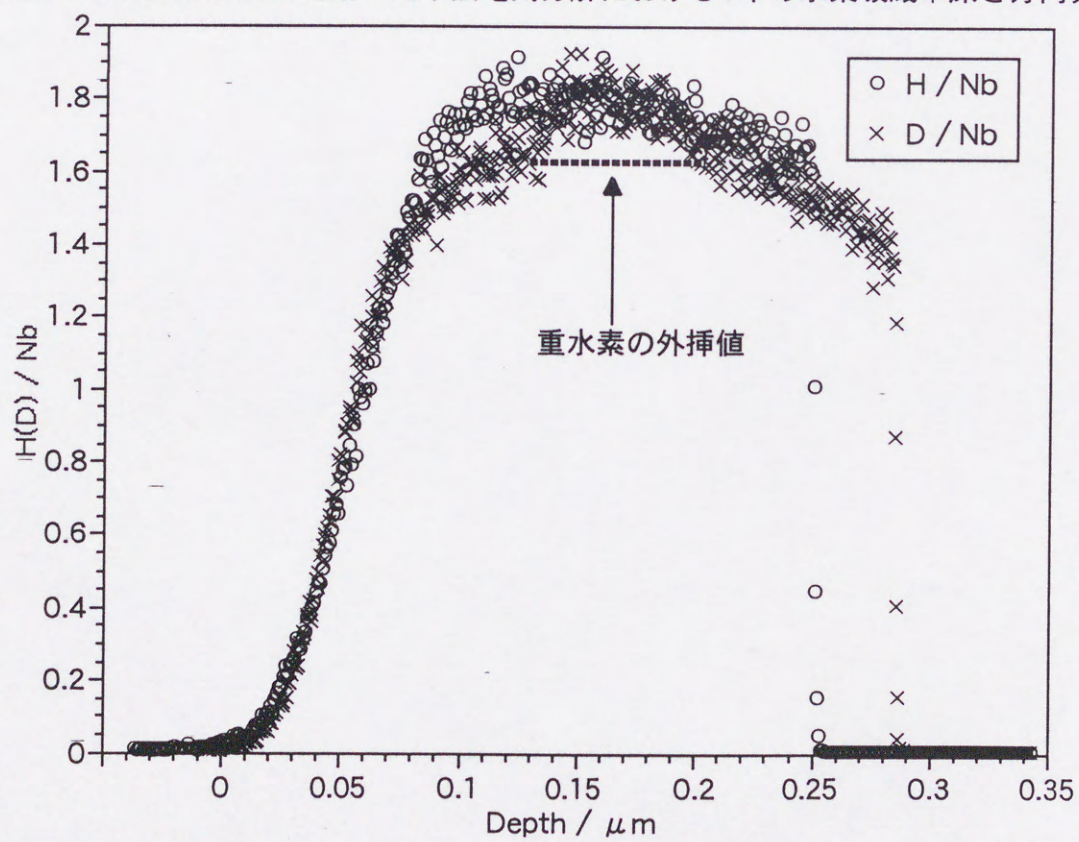


図3.7 LiOHまたはLiODを用いた単独電気分解におけるNb中の水素吸蔵率深さ方向分布



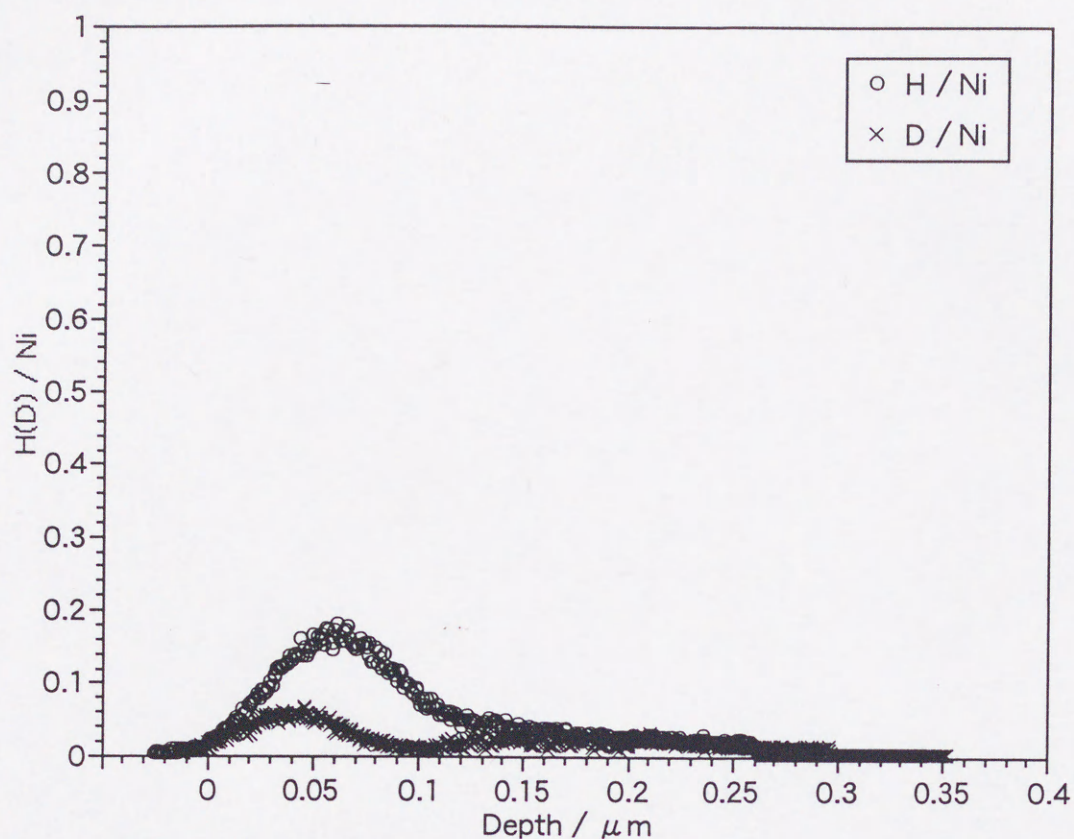


図3.8 LiOHまたはLiODを用いた単独電解におけるNi中の水素吸蔵率深さ方向分布

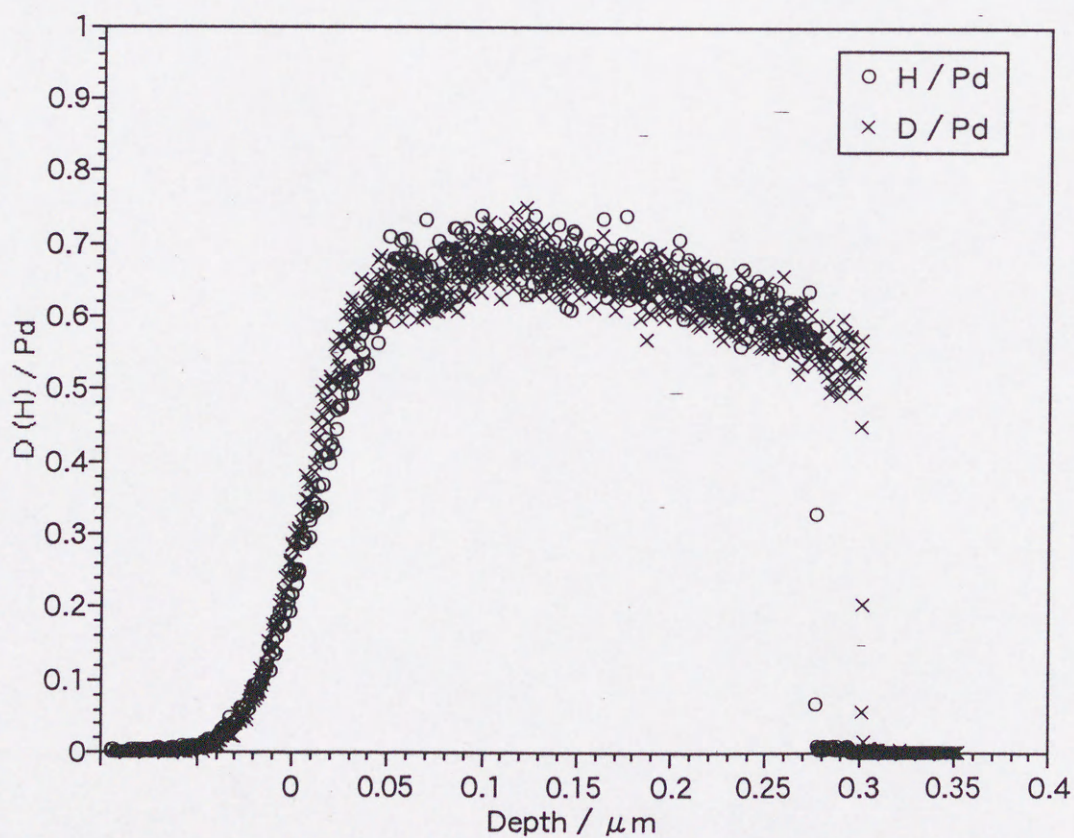


図3.9 LiOHまたはLiODを用いた単独電解におけるPd中の水素吸蔵率深さ方向分布



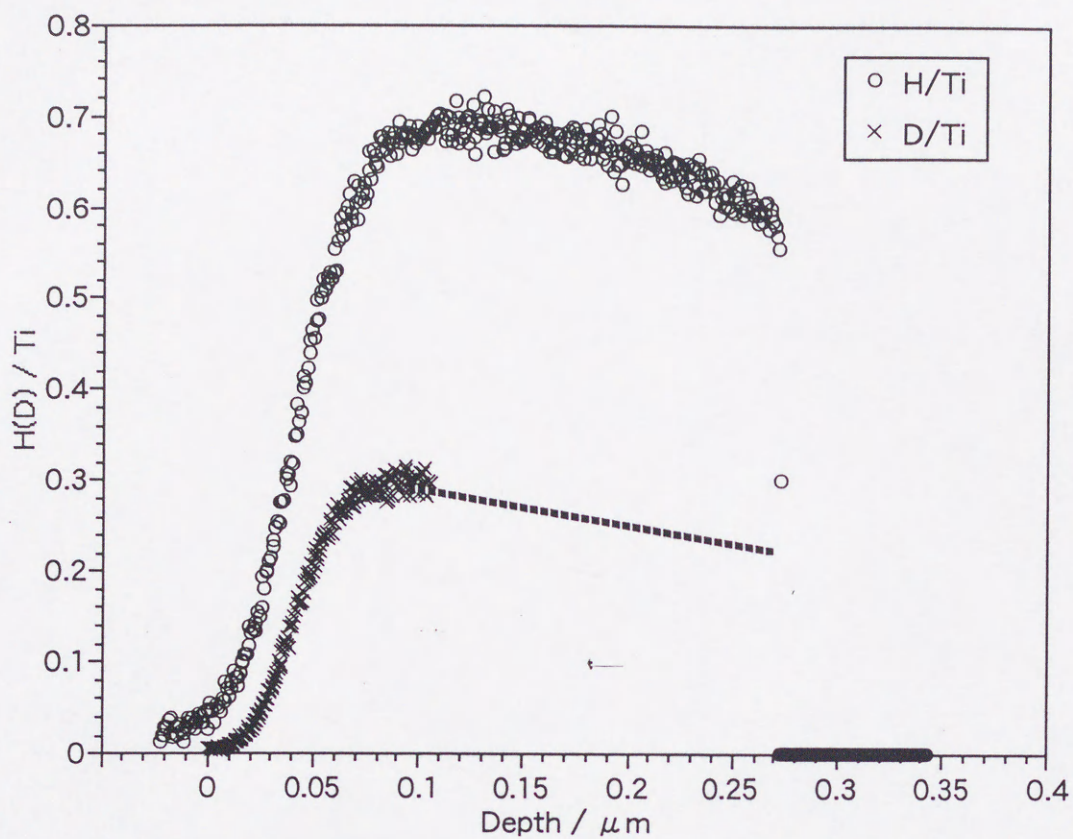


図3.10 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるTi中の水素吸蔵率深さ方向分布

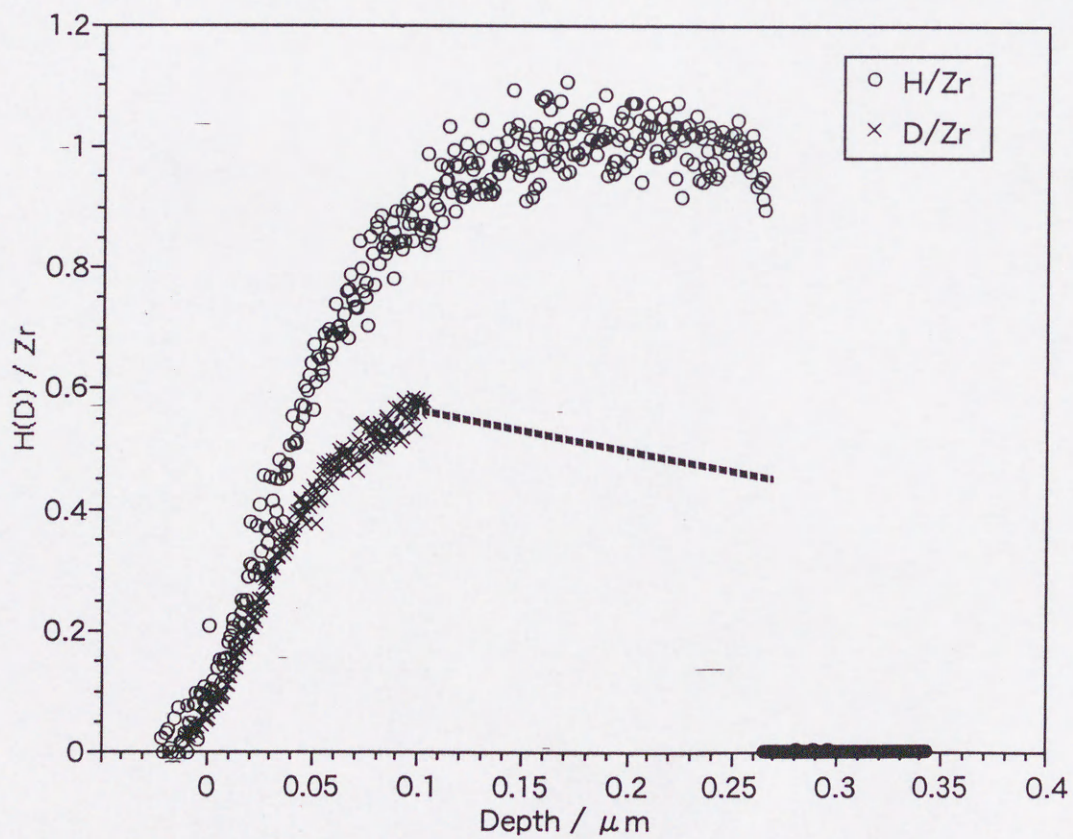


図3.11 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるZr中の水素吸蔵率深さ方向分布



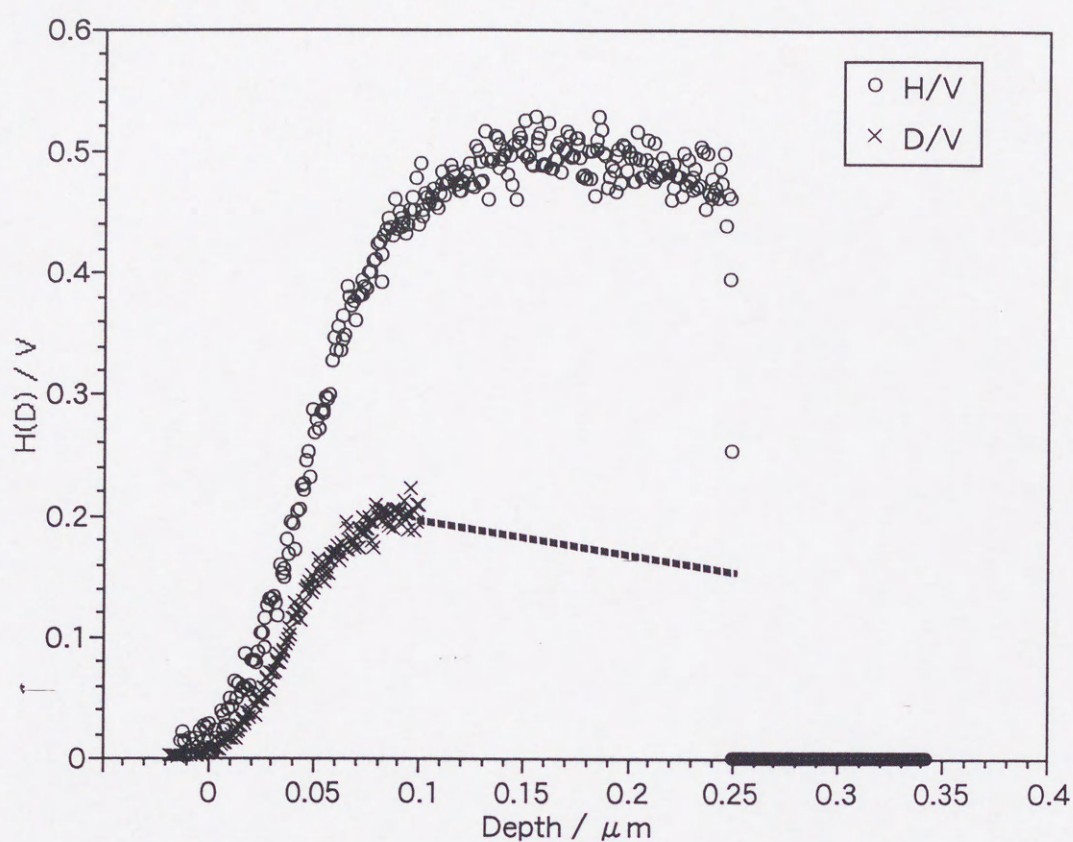


図3.12 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるV中の水素吸蔵率深さ方向分布

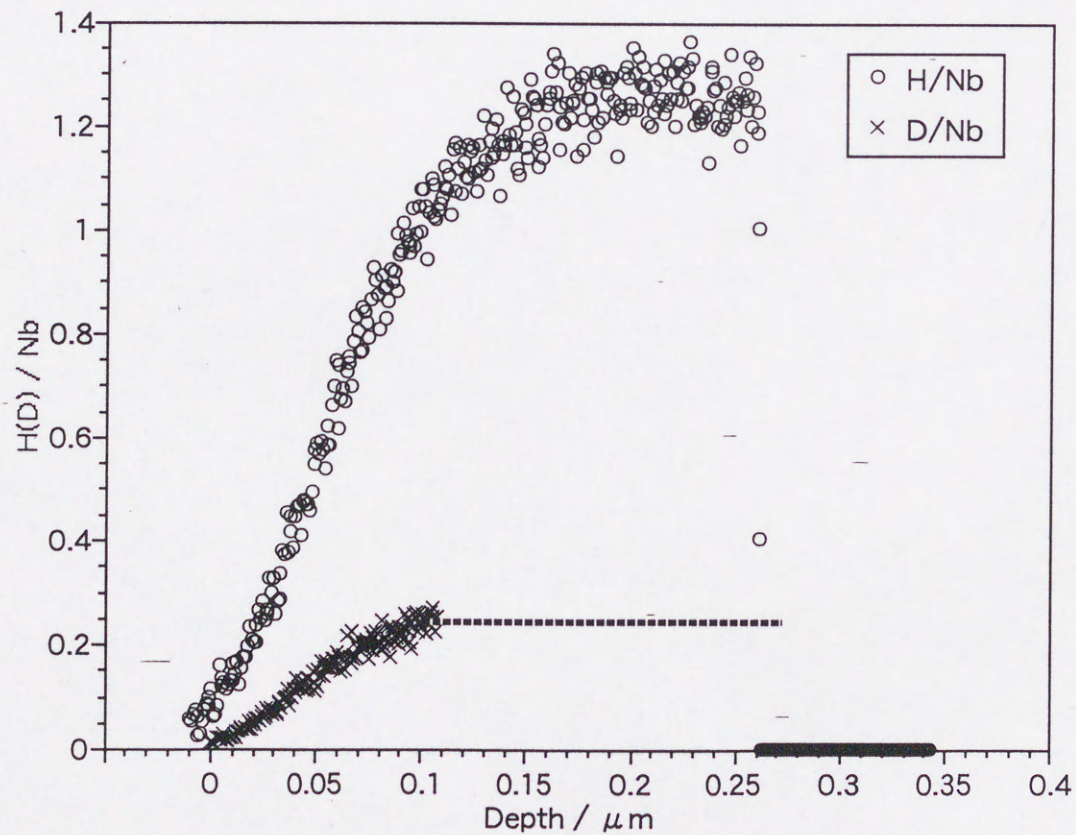


図3.13 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるNb中の水素吸蔵率深さ方向分布



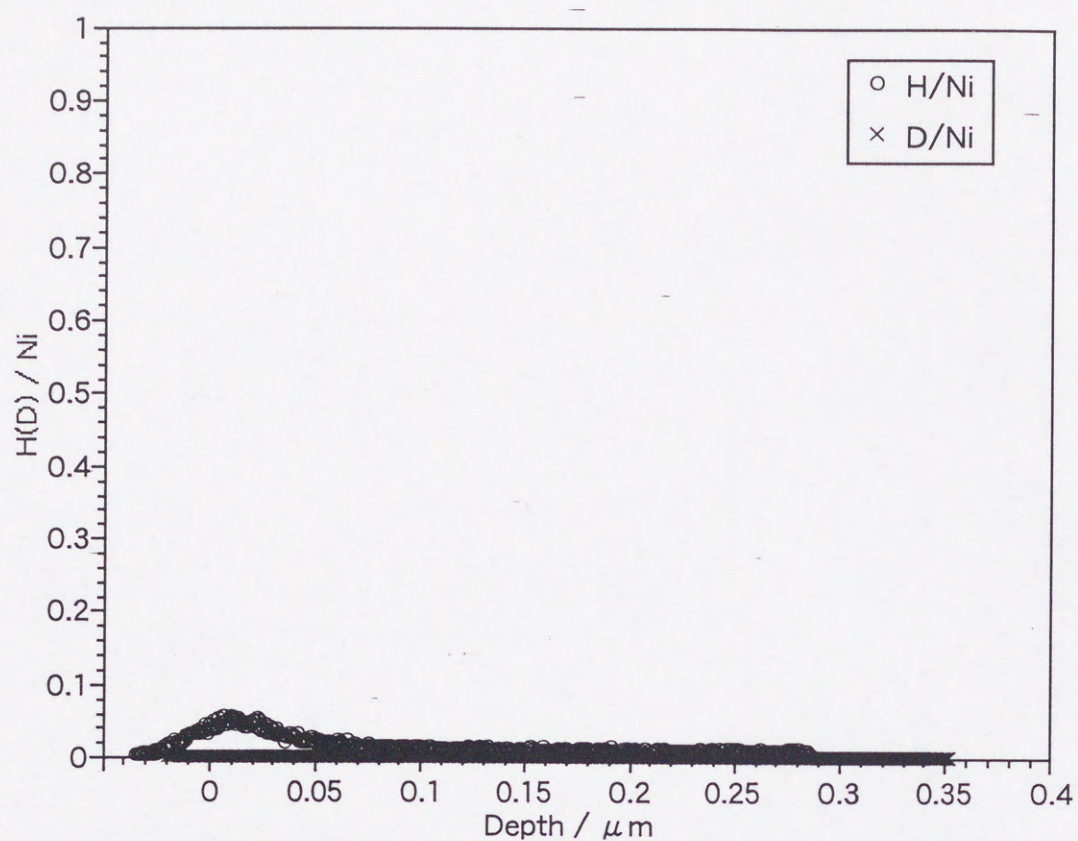


図3.14 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるNi中の水素吸蔵率深さ方向分布

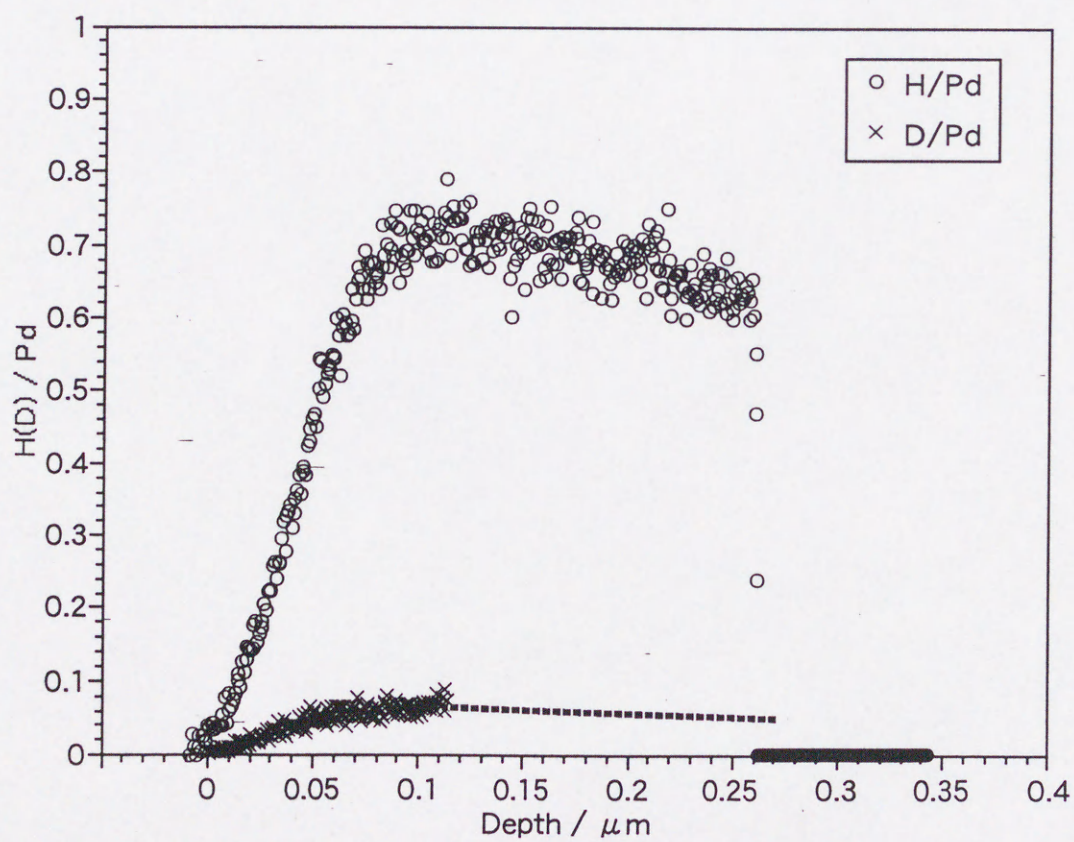


図3.15 LiOH+LiODを用いた同時電気分解におけるPd中の水素吸蔵率深さ方向分布



分解における水素同位体比は0.33、同時電気分解における水素同位体比はほぼ0.4となることが図3.6から明らかになった。バナジウムにおけるこの違いは水素の吸蔵率の違いに起因するものと推定され、重水素が存在することにより水素の吸蔵率が減少したものと考えることができる。ニオブ（図3.13）では単独電気分解においては水素同位体効果は発現せず、水素、重水素ともほぼ同じ吸蔵率を示すのに対して、同時電気分解においては $D/H=0.17$ という極めて大きな同位体効果が発現することが明らかになった。パラジウム（図3.15）ではニオブと同様に単独電気分解ではほとんど水素同位体効果を見ることはできず、水素・重水素ともにほぼ $H(D)/Pd=0.7$ となった。同時電気分解でもニオブと同様非常に大きな同位体効果を見ることができ、 $D/H=0.1$ という結果が得られた。ニッケル（図3.14）は単独電気分解、同時電気分解ともにほとんど水素同位体を吸蔵しないことがわかる。単独電気分解の時と同様に表面に水素が吸着しており、これらのピークが表面近傍で見られる程度であり、金属試料内部では水素、重水素ともほぼ $H(D)/Ni=0.02$ 以下となることがわかる。

#### 3.1.4 等温加熱による金属中の水素同位体脱離挙動

3.1.3で述べた試料における吸蔵水素同位体の脱離挙動を調べるために同時電気分解により水素と重水素を吸蔵した金属試料に対して各温度10分間の等時加熱再放出実験を行った。図3.16から図3.20に等時昇温実験での各試料におけるERDAスペクトルの変化を示す。各々の試料について、加熱後の試料においてもRBSスペクトルは変化しなかった。それぞれのスペクトルは代表的な温度のスペクトルだけを示した。ただし、ニッケルについてはほとんど水素を吸蔵しないことから等時加熱測定は行わなかった。これらから重水素の外挿線を求め、水素と重水素のスペクトルを分離し、水素・重水素の吸蔵率深さ方向分布にしたものを図3.21から図3.25に示す。重水素の深さ方向分布は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以降は外挿線で示してある。それぞれの試料について水素のスペクトルに温度を示した。重水素の吸蔵率も同様に徐々に減少した。これらの結果より金属試料における加熱温度と水素同位体吸蔵率の変化を図3.26から図3.30にそれぞれ示す。水素が減少する傾きから外挿して水素吸蔵量がゼロになる温度を脱離温



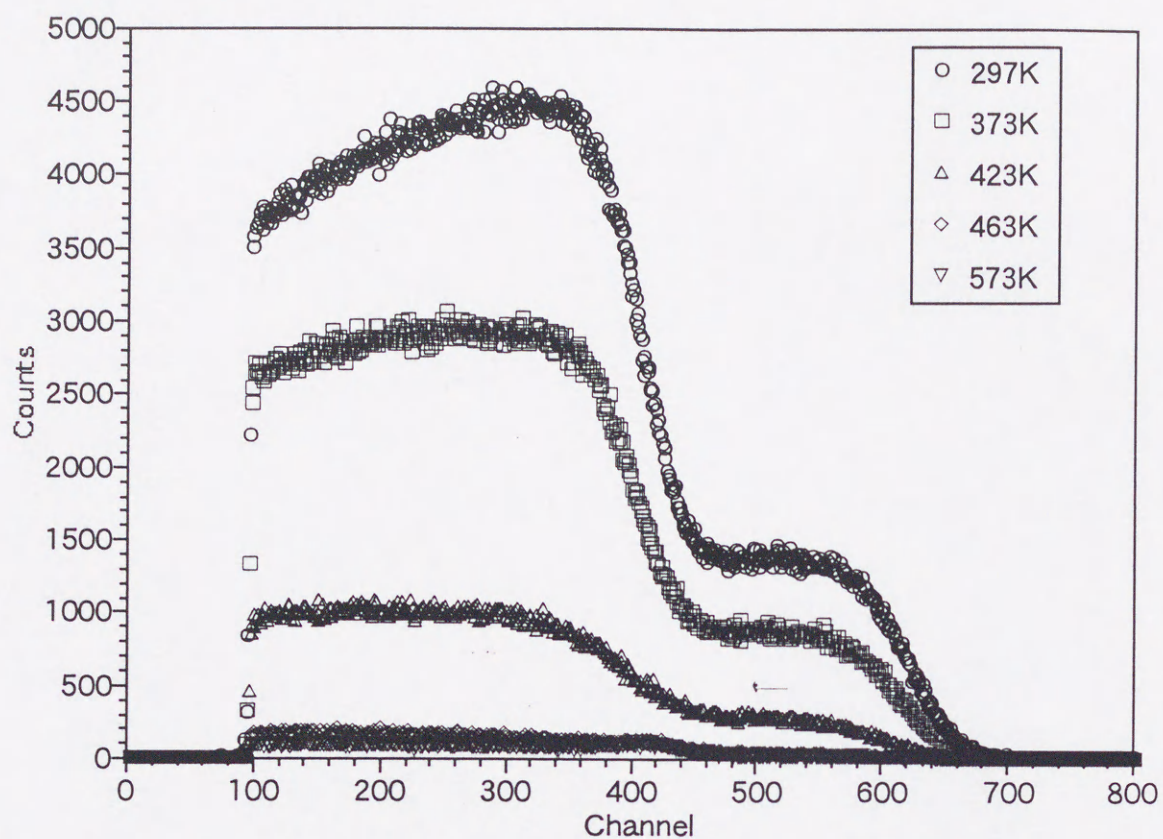


図3.16 Ti試料における等時加熱におけるERDAスペクトル変化

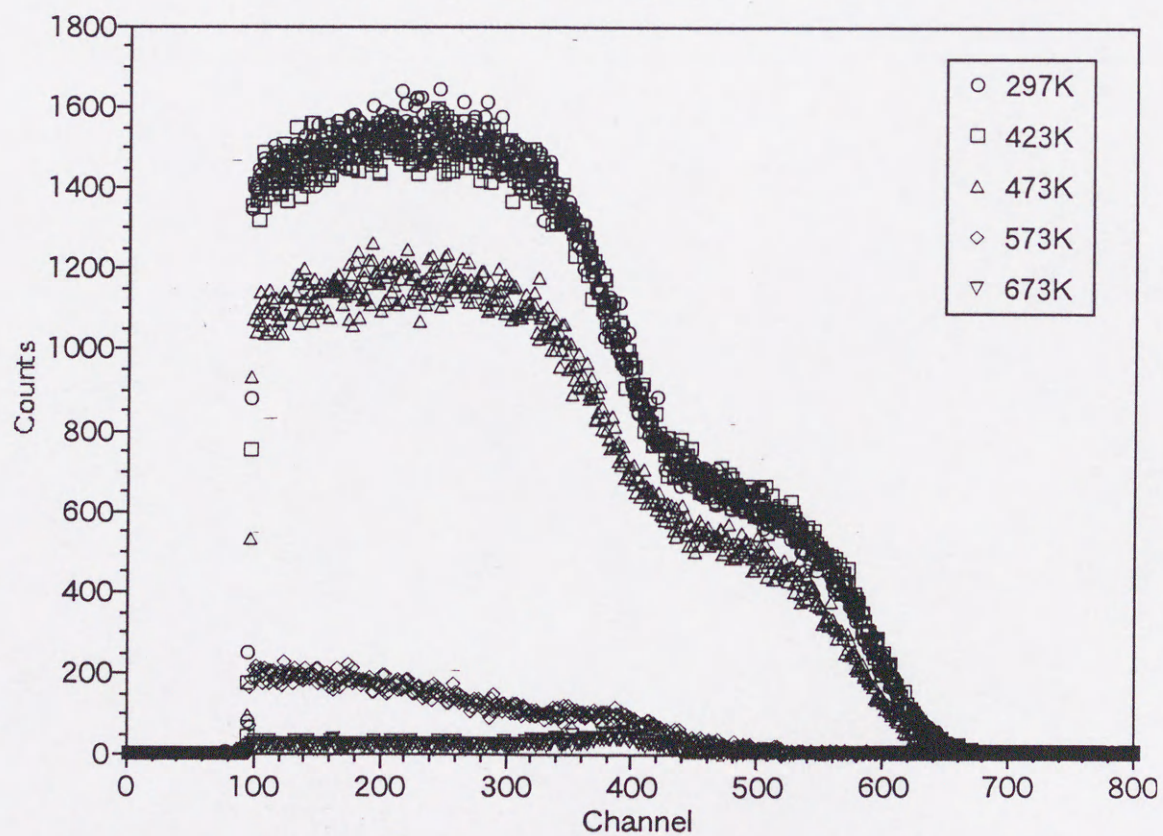


図3.17 Zr試料における等時加熱におけるERDAスペクトル変化



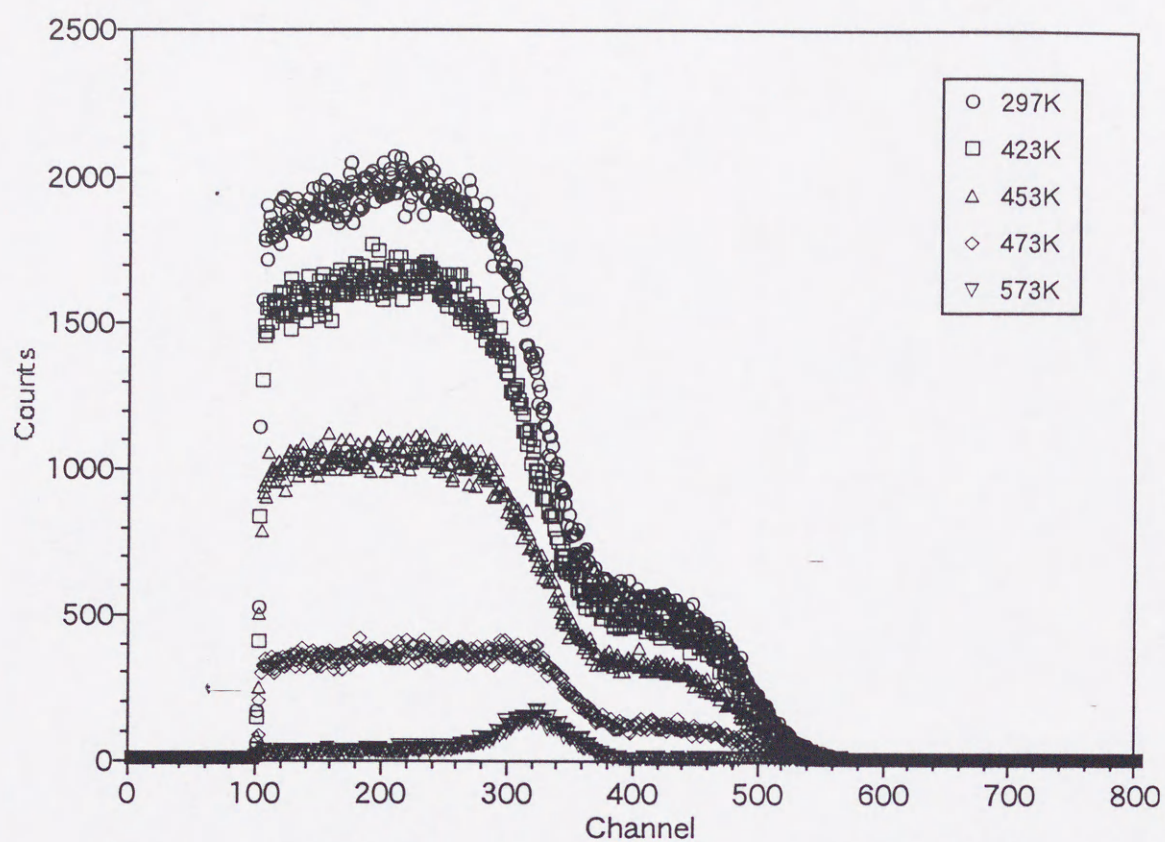


図3.18 V試料における等時加熱におけるERDAスペクトル変化

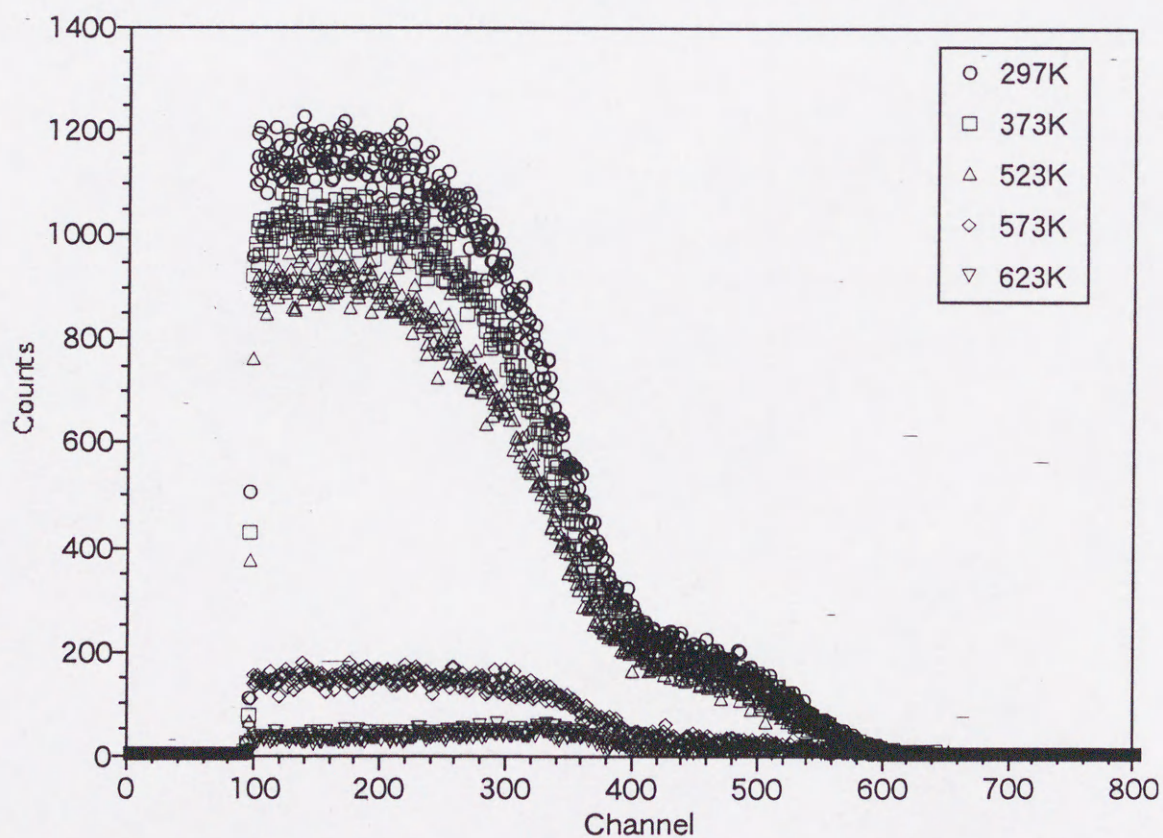


図3.19 Nb試料における等時加熱におけるERDAスペクトル変化



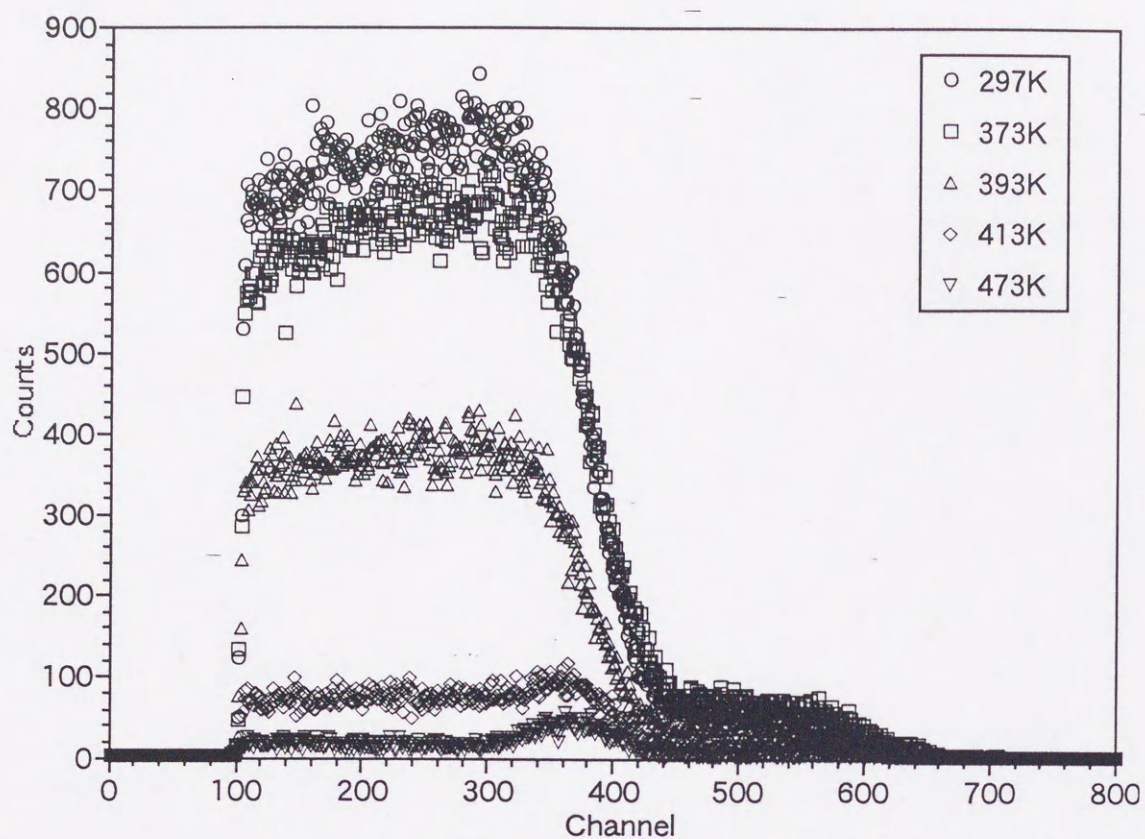


図3.20 Pd試料における等時加熱におけるERDAスペクトル変化

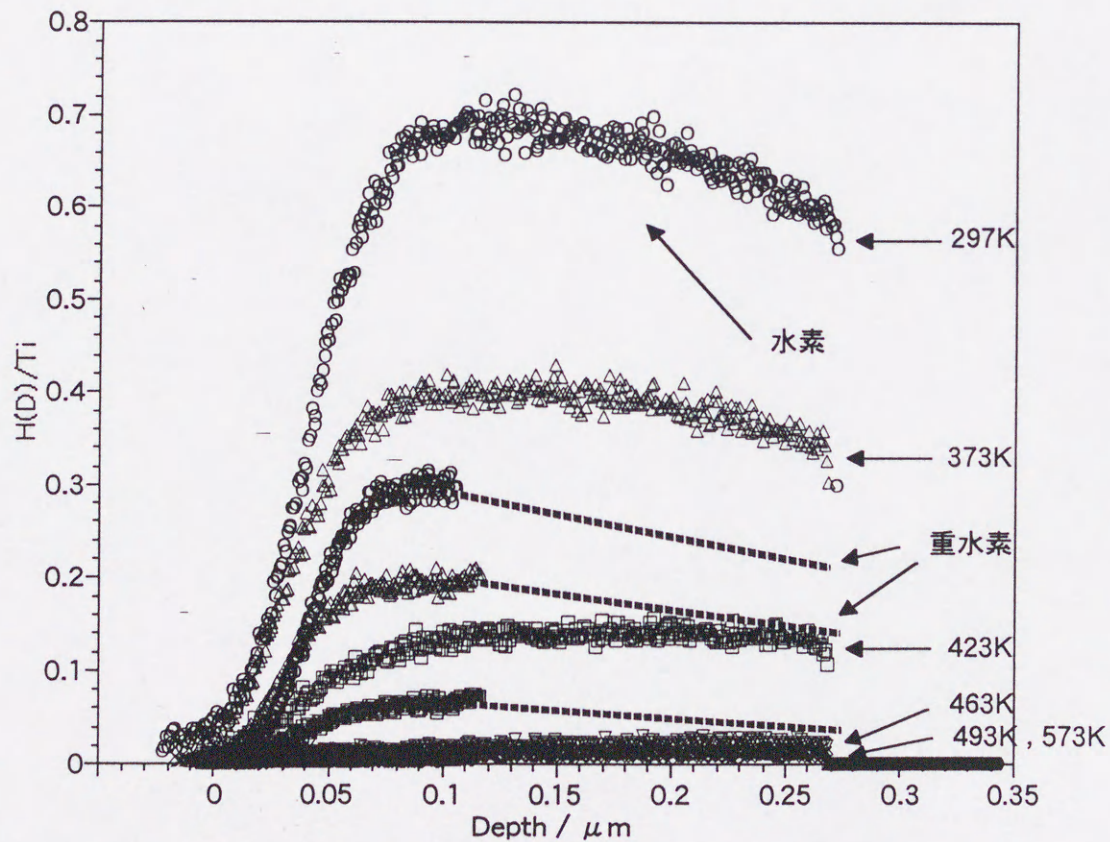


図3.21 Ti試料を用いた等時加熱における水素・重水素吸蔵率変化



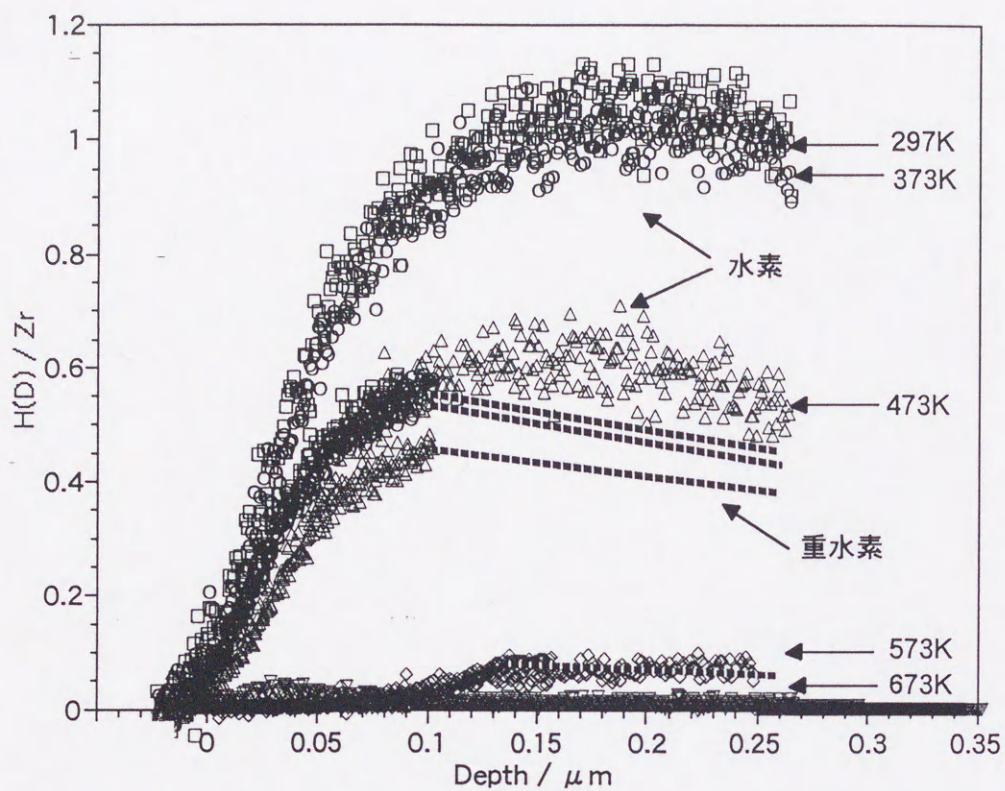


図3.22 Zr試料を用いた等時加熱における水素・重水素吸蔵率変化

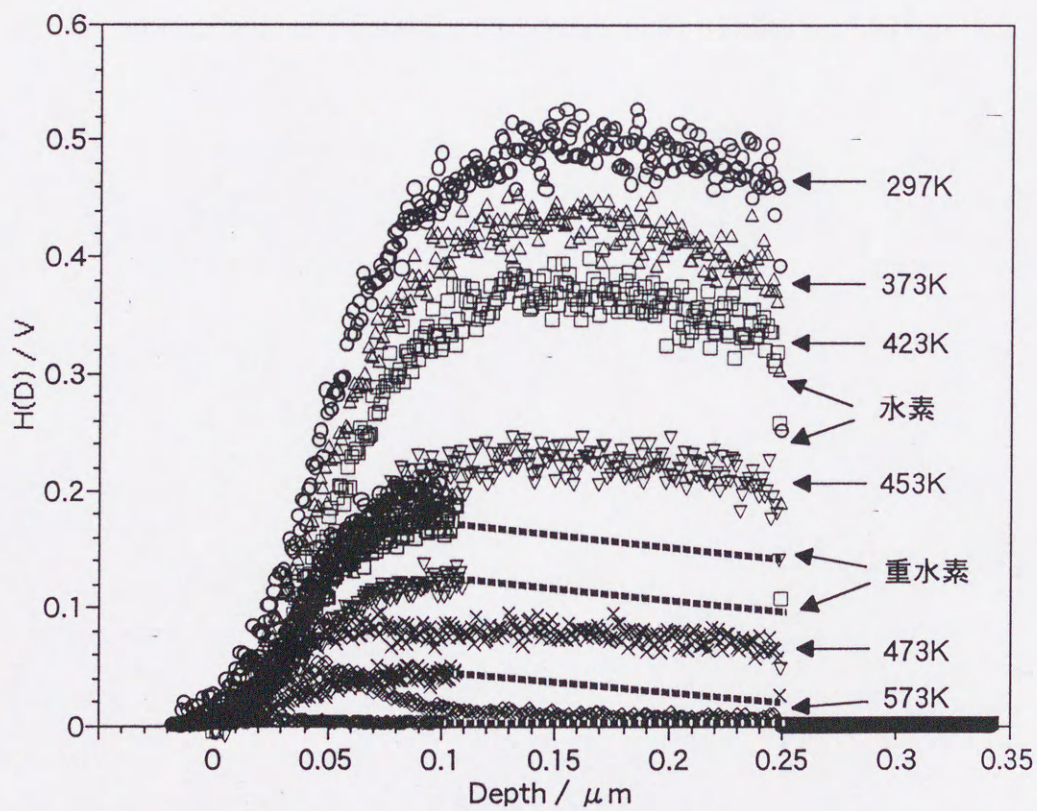


図3.23 V試料を用いた等時加熱における水素・重水素吸蔵率変化



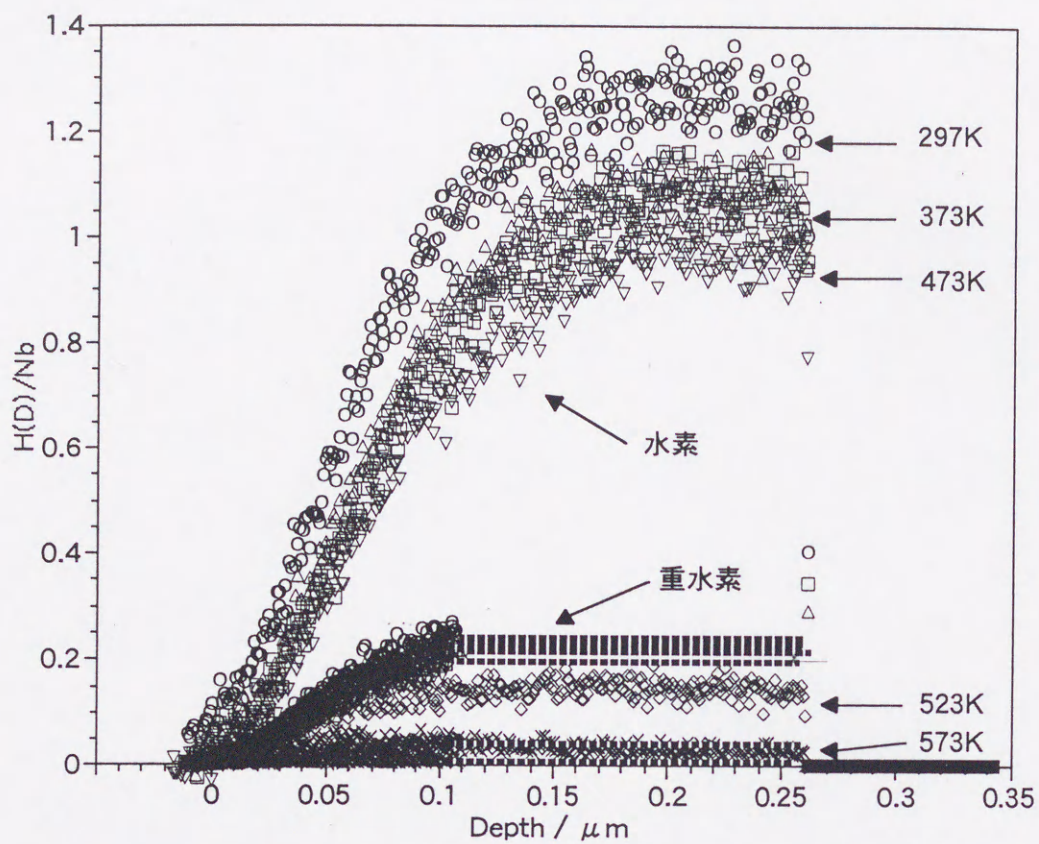


図3.24 Nb試料を用いた等時加熱における水素・重水素吸蔵率変化

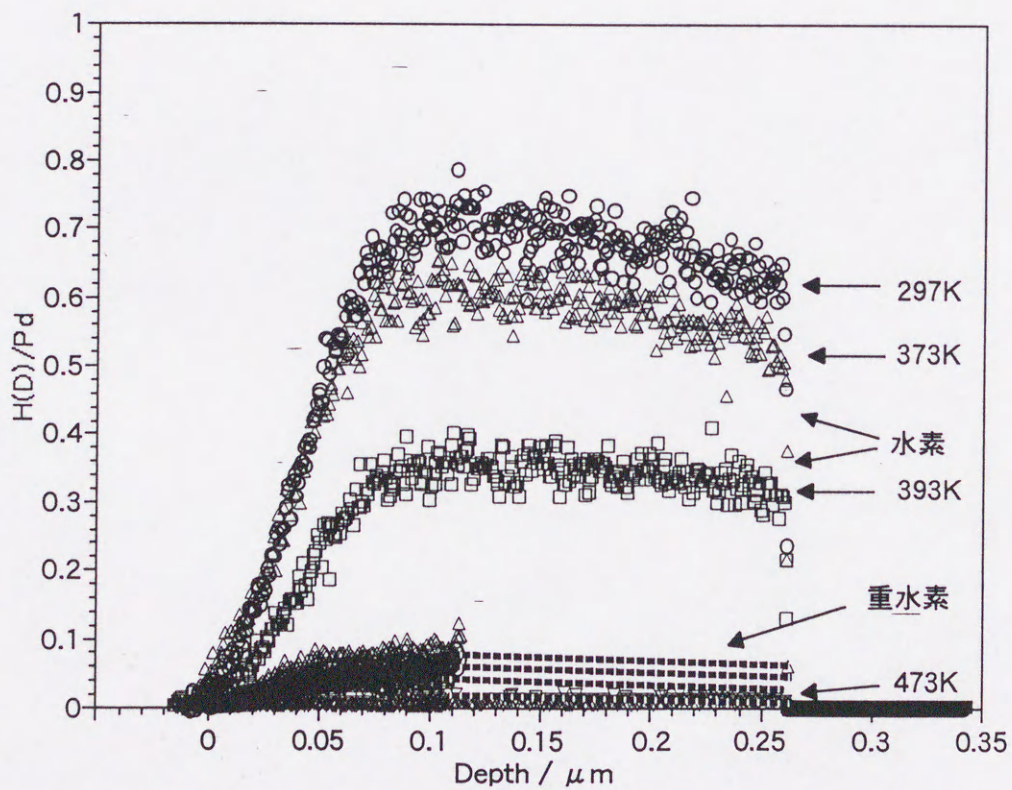


図3.25 Pd試料を用いた等時加熱における水素・重水素吸蔵率変化



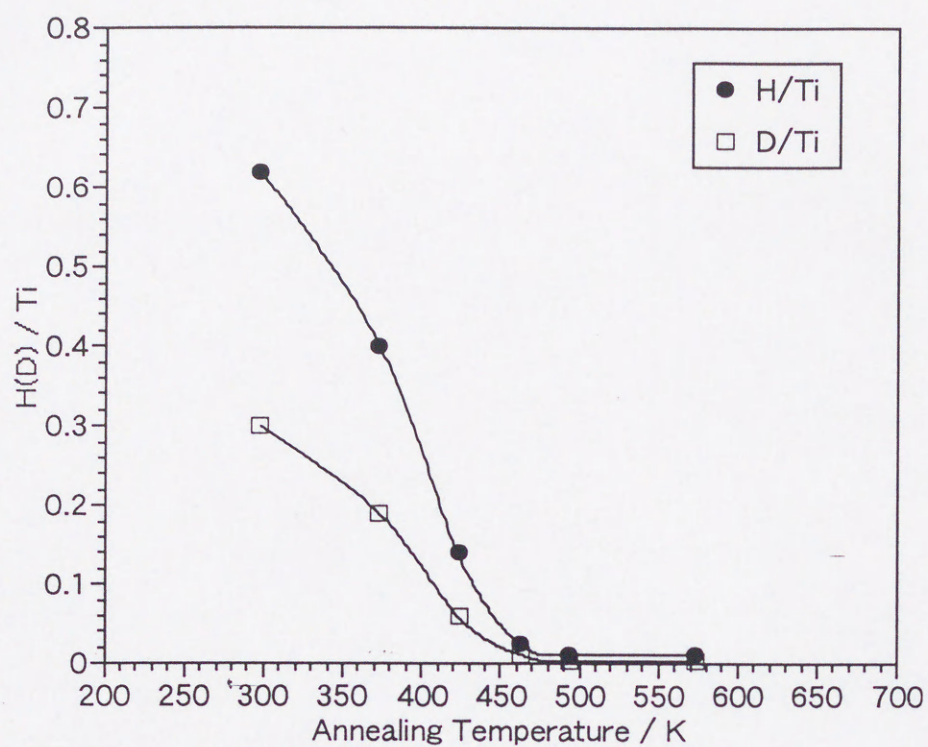


図3.26 Tiを用いた等時加熱における再放出曲線

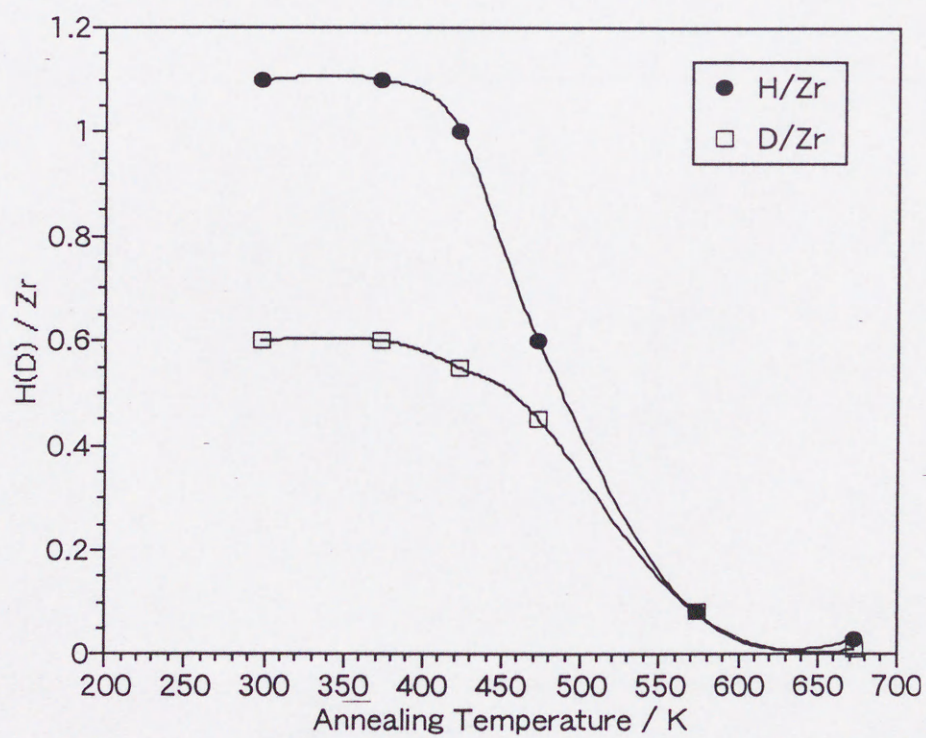


図3.27 Zrを用いた等時加熱における再放出曲線



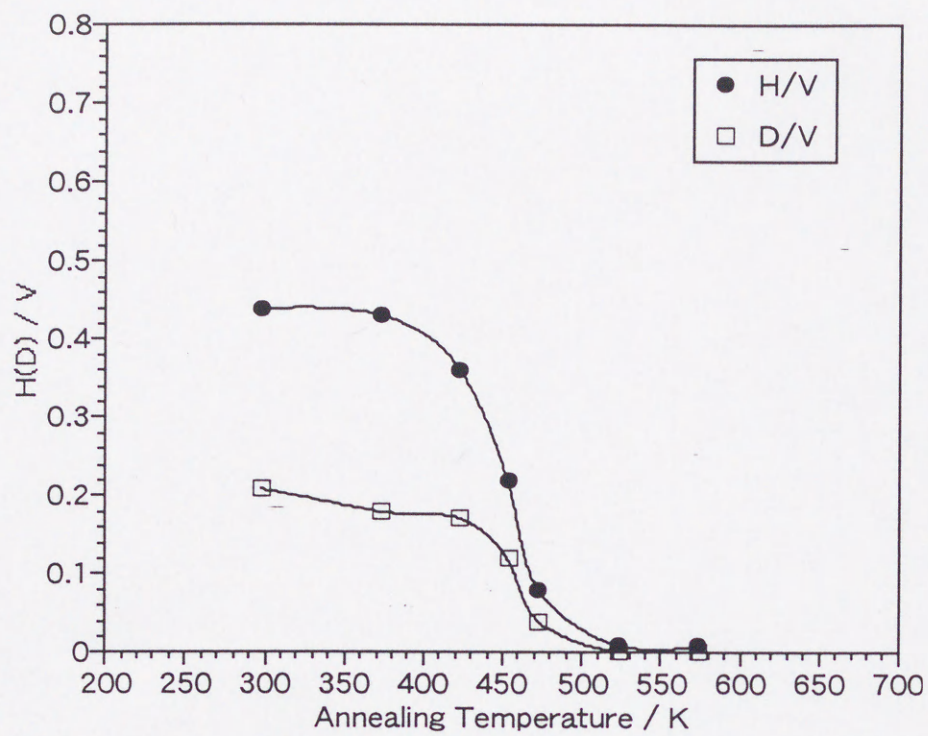


図3.28 Vを用いた等時加熱における再放出曲線

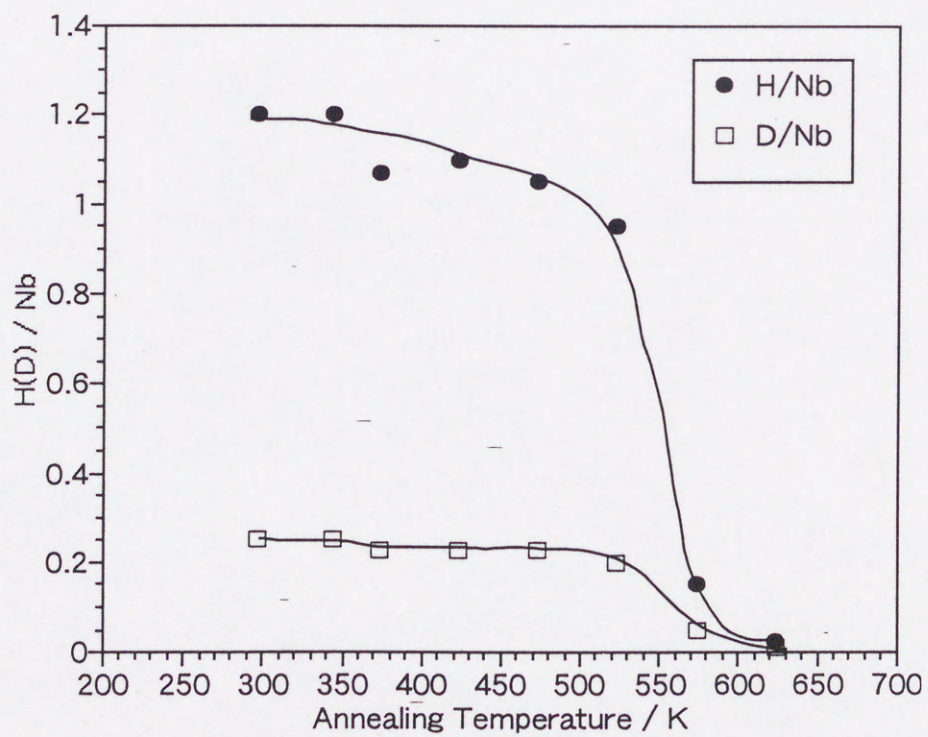


図3.29 Nbを用いた等時加熱における再放出曲線



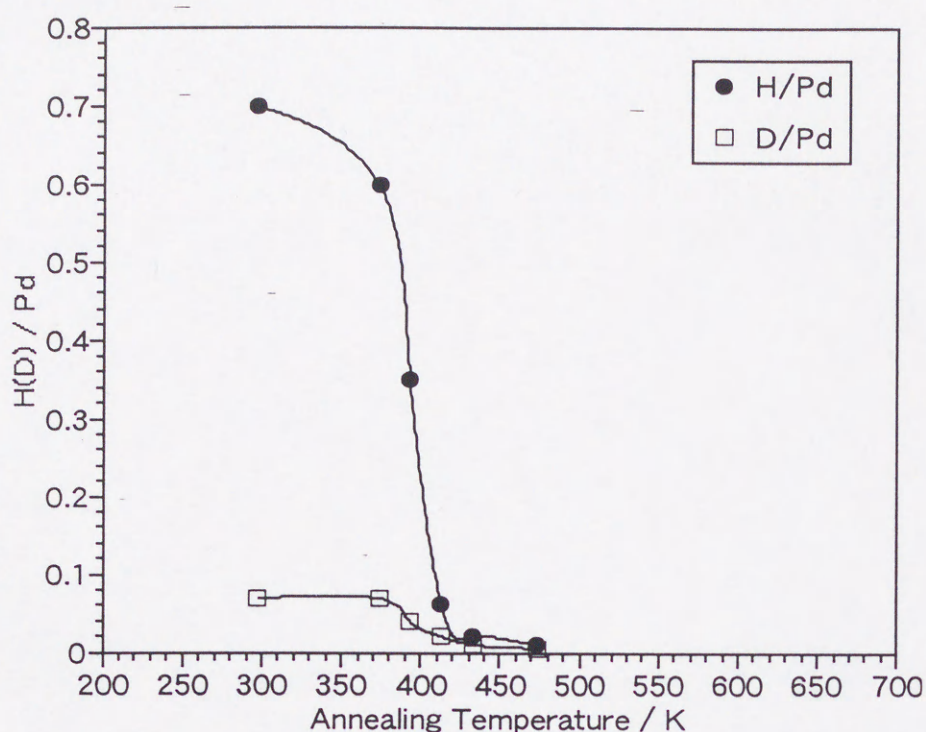


図3.30 Pdを用いた等時加熱における再放出曲線

表3.1 脱離温度と結晶構造

試料	結晶構造	脱離温度 (K)
Ti	h.c.p.	470
Zr	h.c.p.	580
V	b.c.c.	480
Nb	b.c.c.	580
Pd	f.c.c.	420

度と定義する。チタンは加熱するとともに水素、重水素ともに脱離し始め、470Kあたりで、ほぼすべての水素が脱離することが明らかとなった。一方、ジルコニウムでは420 Kを過ぎるまではほとんど水素同位体を脱離しないが450Kから550Kの間で急激に水素を脱離し、脱離温度は580Kと決定した。同様に解析するとバナジウムでは脱離温度は480Kであると判断することができる。ニオブは500Kあたりまで徐々に減少



し500Kを越えると急激に減少し、脱離温度は580Kであることが図3.29からわかる。一方パラジウムでは420Kとなり、最も脱離温度が低い試料であると判断できる。これから脱離温度と結晶構造をまとめると、表3.1のようになる。結晶構造と脱離温度について検討するとf.c.c. < h.c.p.  $\approx$  b.c.c.の順に脱離温度が上昇することが明らかとなった。これらの結果をTDSと比較すると、パラジウム以外はTDSの結果よりも脱離温度が低めになることが明らかとなった。本研究における等時加熱測定とTDSでは測定方法が大きく異なるため、実際には加熱時間などを考慮する必要がある。水素濃度によりTDSのピーク温度が変化し、高次の水素化物ほどピークは低温側にシフトすることが知られている。本研究における水素のピーク温度はこれらよりも低くなることから注目する結果であると言える。

## 3.2 二次イオン質量分析法を用いた水素同位体比測定

### 3.2.1 はじめに

金属中の水素同位体吸蔵率を測定するために、東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻小田原修研究室にある二次イオン質量分析器 (CAMECA IMF-4f)<sup>8-12)</sup>を用いて金属中の深さ方向における水素同位体比を測定した。

### 3.2.2 試料表面の元素分析

前節のラザフォード後方散乱スペクトルから表面に電気分解の陽極から溶出したと思われる白金が付着しているのが確認された。表面に白金が多量に付着すると水素の吸蔵や脱離に影響を及ぼす可能性がある。そこで、表面の不純物について調べ、水素吸蔵や脱離に影響を及ぼす元素が存在するか否かをSIMSを用いて測定することとした。

同時電気分解後の各試料における表面質量分析の結果を図3.31から図3.36にそれぞれ示す。さらに、各金属試料の同位体について表3.2にまとめた。一次イオンとして $O_2^+$ を用いた為、表面層に酸化物が形成されているかは明らかにできない。チタンについては図3.31からリチウムとチタンが主要構成物であることがわかる。質量数48



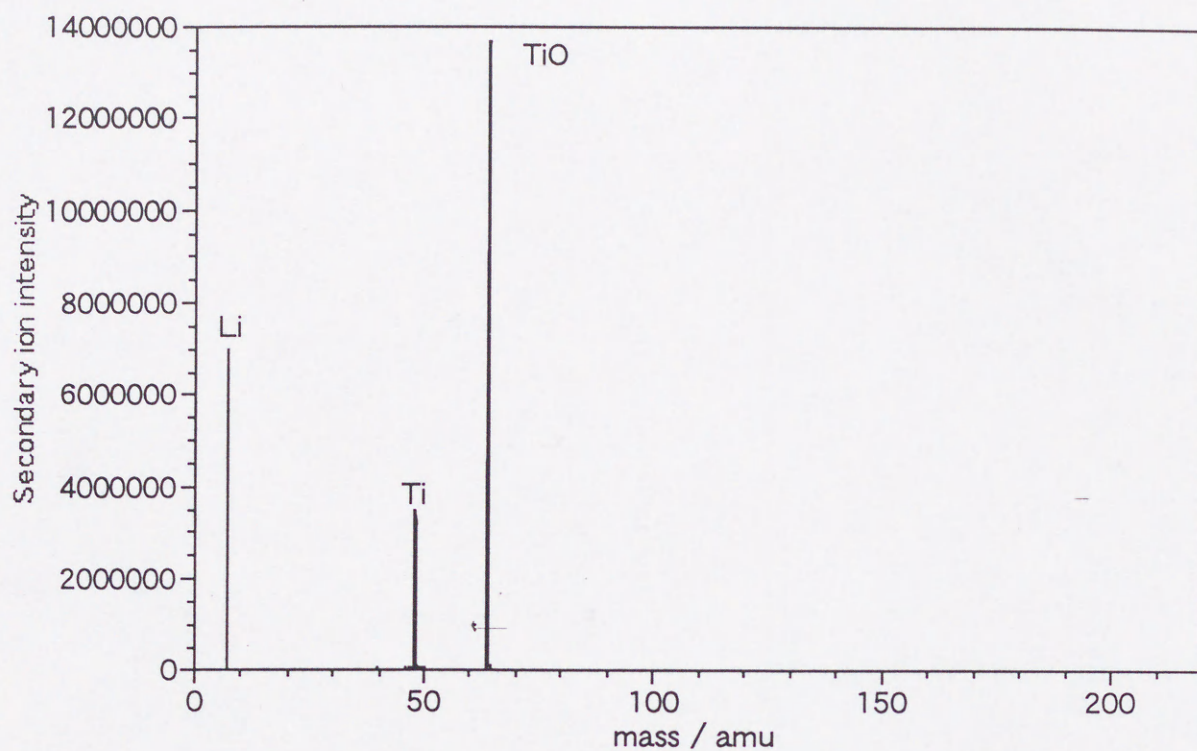


図3.31 SIMSによる同時電解後のTi試料における表面質量分析

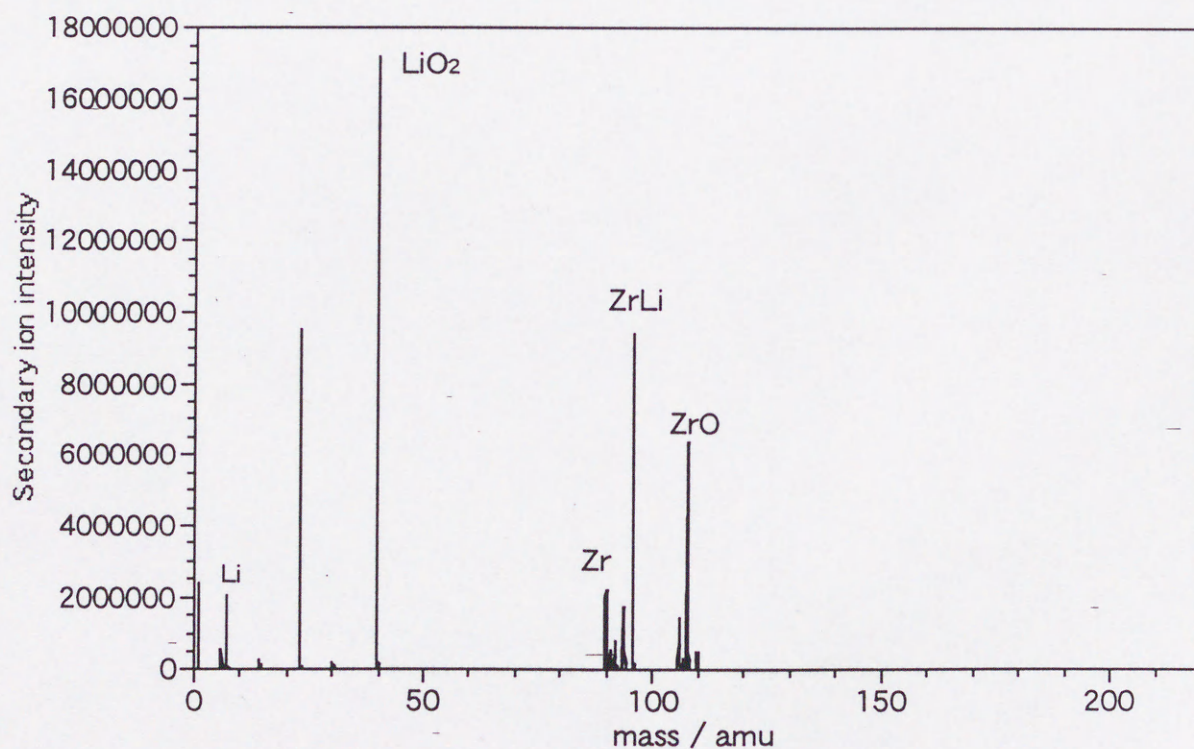


図3.32 SIMSによる同時電解後のZr試料における表面質量分析



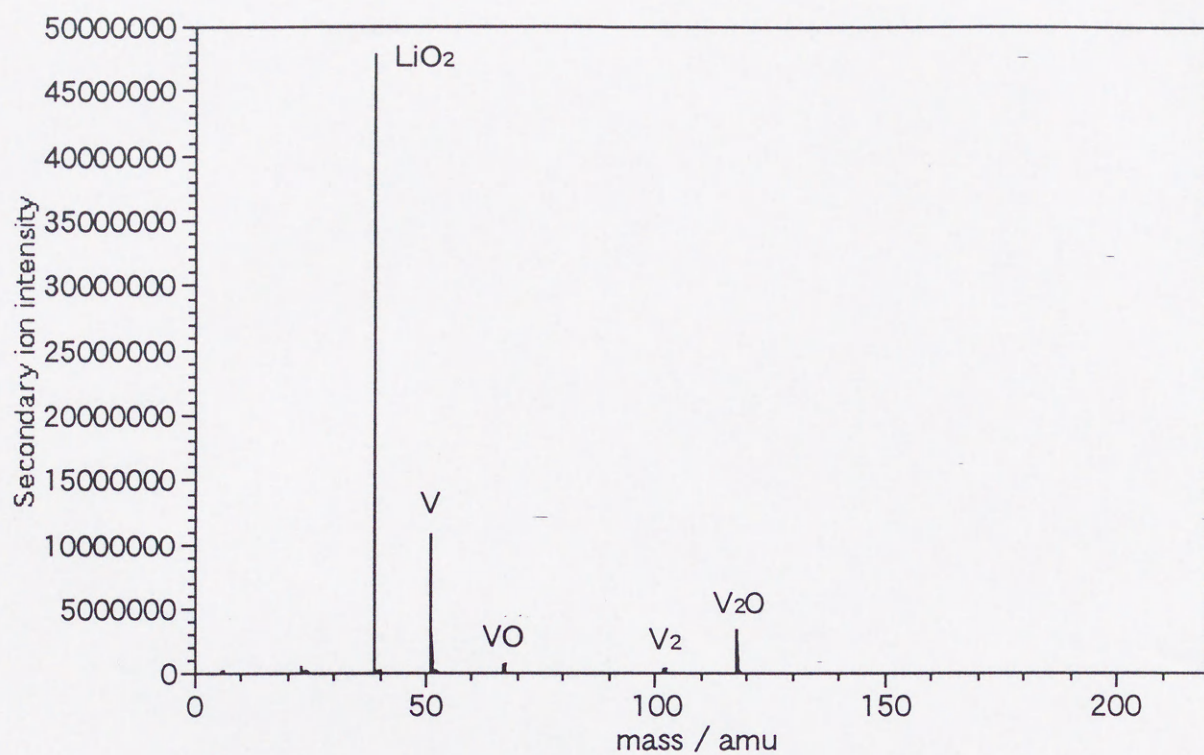


図3.33 SIMSによる同時電解後のV試料における表面質量分析

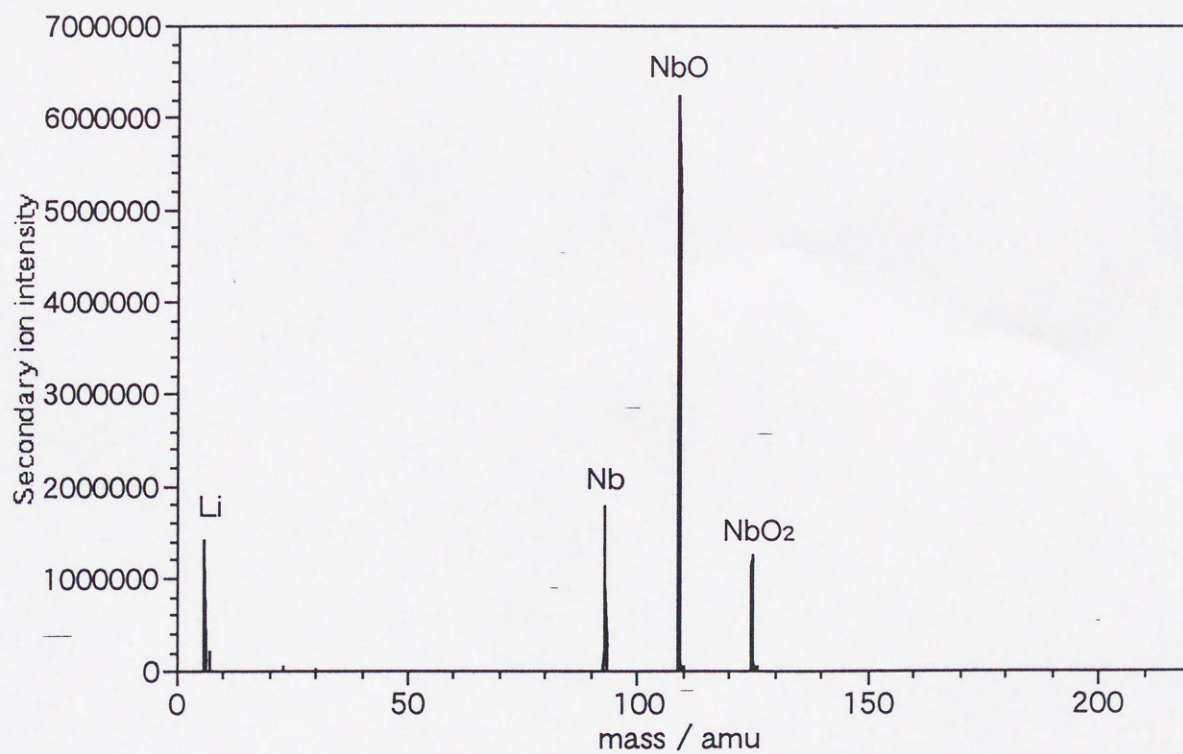


図3.34 SIMSによる同時電解後のNb試料における表面質量分析



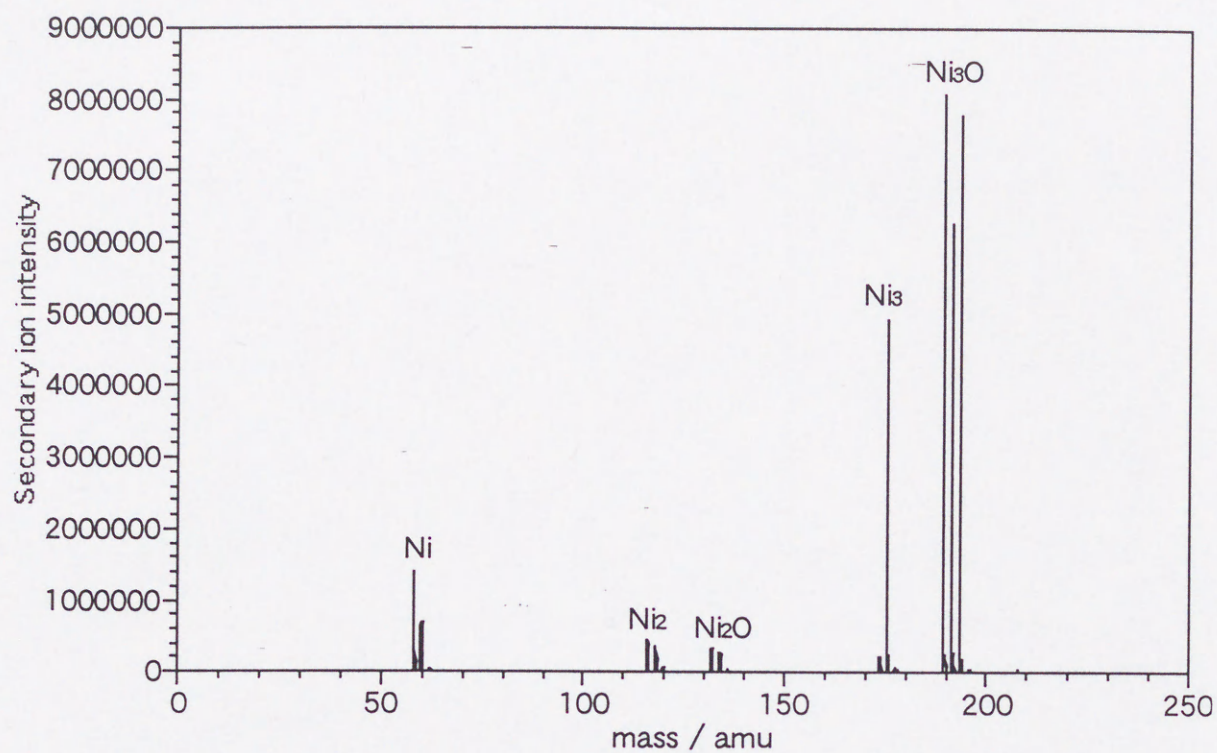


図3.35 SIMSによる同時電解後のNi試料における表面質量分析

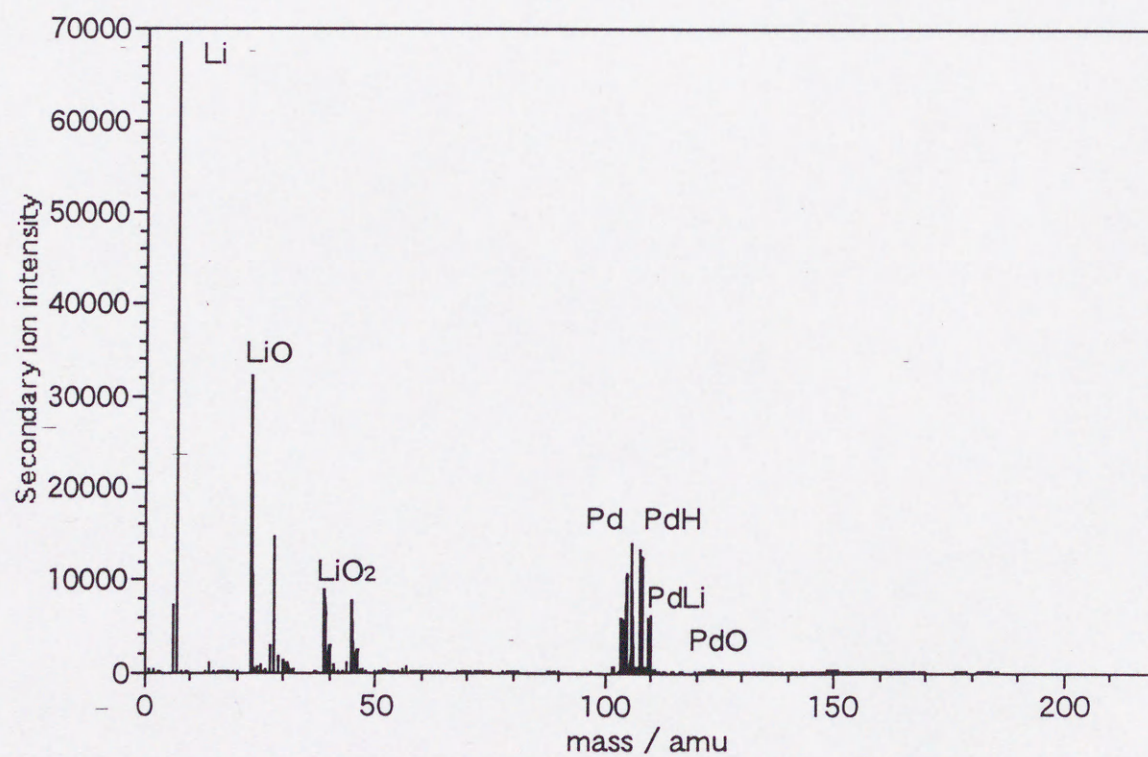


図3.36 SIMSによる同時電解後のPd試料における表面質量分析



表3.2 金属試料の質量と存在比<sup>13)</sup>

原子番号	核種	存在比	質量
22	<sup>46</sup> Ti	8.00	45.9526
	<sup>47</sup> Ti	7.30	46.9518
	<sup>48</sup> Ti	73.80	47.9479
	<sup>49</sup> Ti	5.50	48.9479
	<sup>50</sup> Ti	5.40	49.9448
40	<sup>90</sup> Zr	51.45	89.9047
	<sup>91</sup> Zr	11.22	90.9056
	<sup>92</sup> Zr	17.15	91.9056
	<sup>94</sup> Zr	17.38	93.9063
	<sup>96</sup> Zr	2.80	95.9083
23	<sup>50</sup> V	0.25	49.9472
	<sup>51</sup> V	99.75	50.9440
41	<sup>93</sup> Nb	100.00	92.9083
28	<sup>58</sup> Ni	68.27	57.9353
	<sup>60</sup> Ni	26.10	59.3080
	<sup>61</sup> Ni	1.13	60.9311
	<sup>62</sup> Ni	3.59	61.9283
	<sup>64</sup> Ni	0.91	63.9280
46	<sup>102</sup> Pd	1.02	101.9056
	<sup>104</sup> Pd	11.14	103.9040
	<sup>105</sup> Pd	22.33	104.9051
	<sup>106</sup> Pd	27.33	105.9035
	<sup>108</sup> Pd	26.46	107.9039
	<sup>110</sup> Pd	11.72	109.9052

付近の主要なピークは<sup>48</sup>Tiのものと<sup>48</sup>TiHであると考えられる。またTiOは一次イオンとの結合で生成されたものであると考えられる。ジルコニウムではリチウムとジルコニウムが主要構成物であることがわかる。同位体存在率から主要ピークは<sup>90</sup>Zrのものと考えられる。<sup>91</sup>Zr, <sup>92</sup>Zr, <sup>94</sup>Zrのピークもわずかに見えるが水素化物も形成されているものと考えられる。図3.33に示したようにバナジウムではリチウムとバナジウムが主要構成物であり、リチウム酸化物とバナジウム酸化物、水素化物のピークを見ることができる。これらは<sup>51</sup>Vの構成物であると推察される。ニオブでも同様にニオブとニ



オブ酸化物、リチウムが主要構成物であり、水素化物もわずかに見られる。図3.35からニッケルではニッケルの主要構成物である $^{58}\text{Ni}$ と $^{60}\text{Ni}$ とこれらの水素化物または酸化物が主要ピークであると考えられる。さらに質量190あたりにピークが見られるがこれらはニッケル酸化物または白金であると考えられるが、他の試料で白金のピークがほとんど見られないことを考慮するとニッケル酸化物であると考えられる。パラジウムは表3.2に示すように6つの同位体が存在し、存在比が大きく分かれている。図3.36に示すように質量100から110あたりに多くのピークが観測された。これらはパラジウムと水素化パラジウムであるとともにPdLiやPdOもわずかに見ることができ、すべてのピークがパラジウム、リチウムと酸素または水素同位体によるものであると考えることができる。

これらよりSIMSによる金属試料表面の質量分析からそれぞれの試料における表面ではリチウム、水素同位体と各試料元素が主要構成物として存在しているが、白金は水素吸蔵・脱離に影響を与える程は存在していないことが明らかとなった。

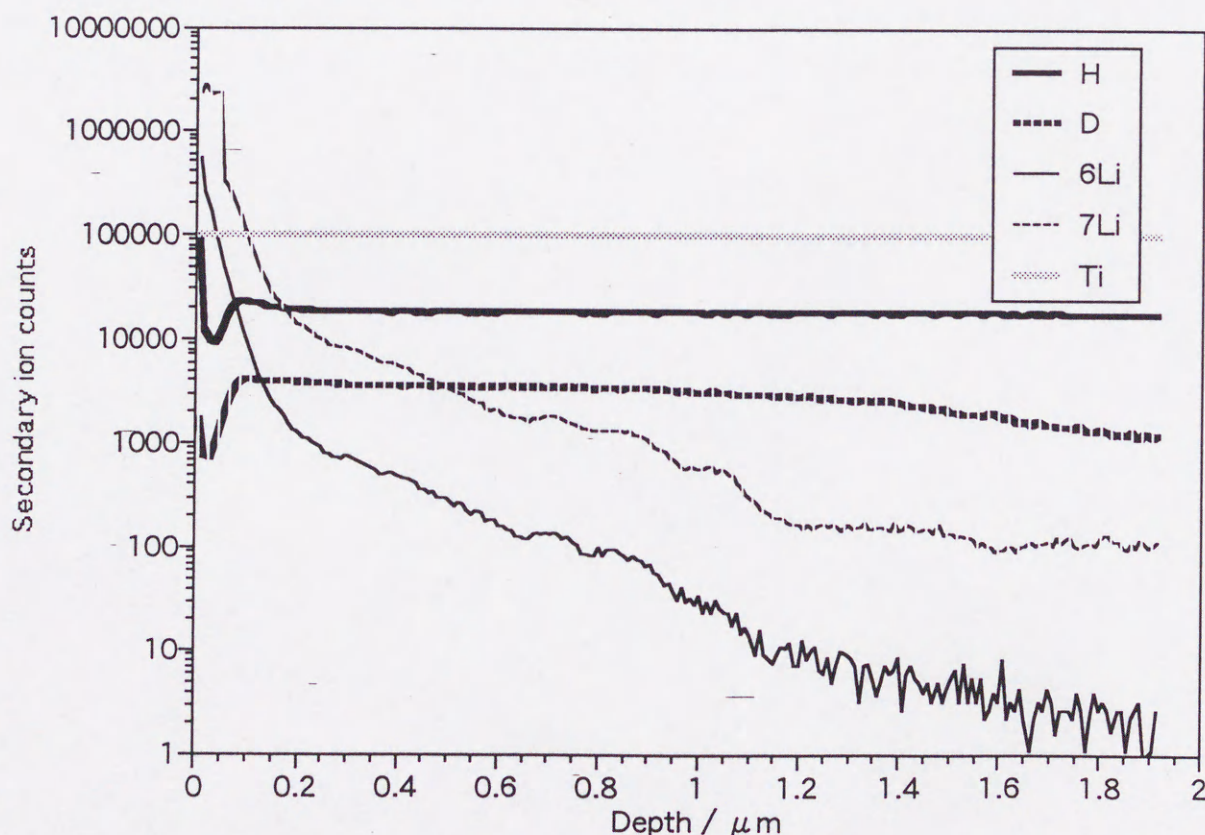


図3.37 SIMSにおける同時電解後のTi中の水素同位体深さ方向分布



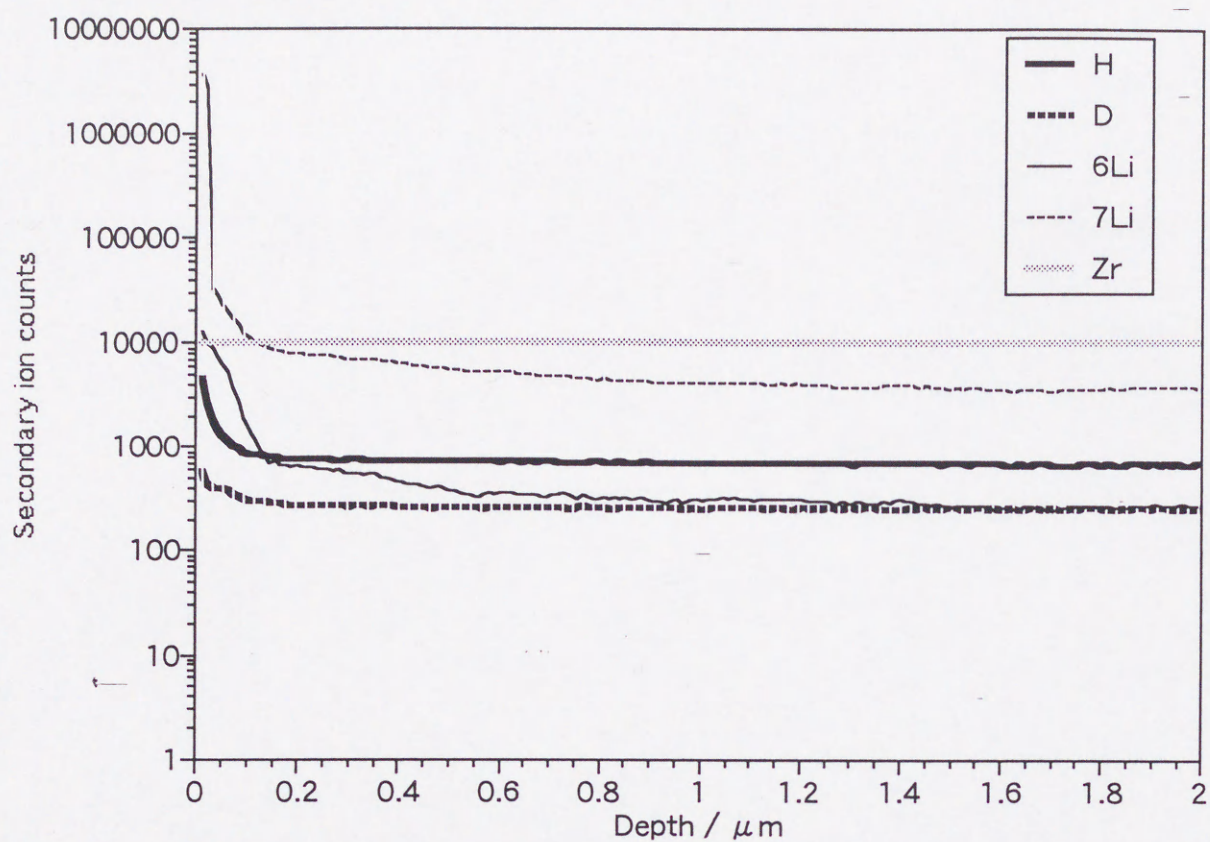


図3.38 SIMSにおける同時電解後のZr中の水素同位体深さ方向分布

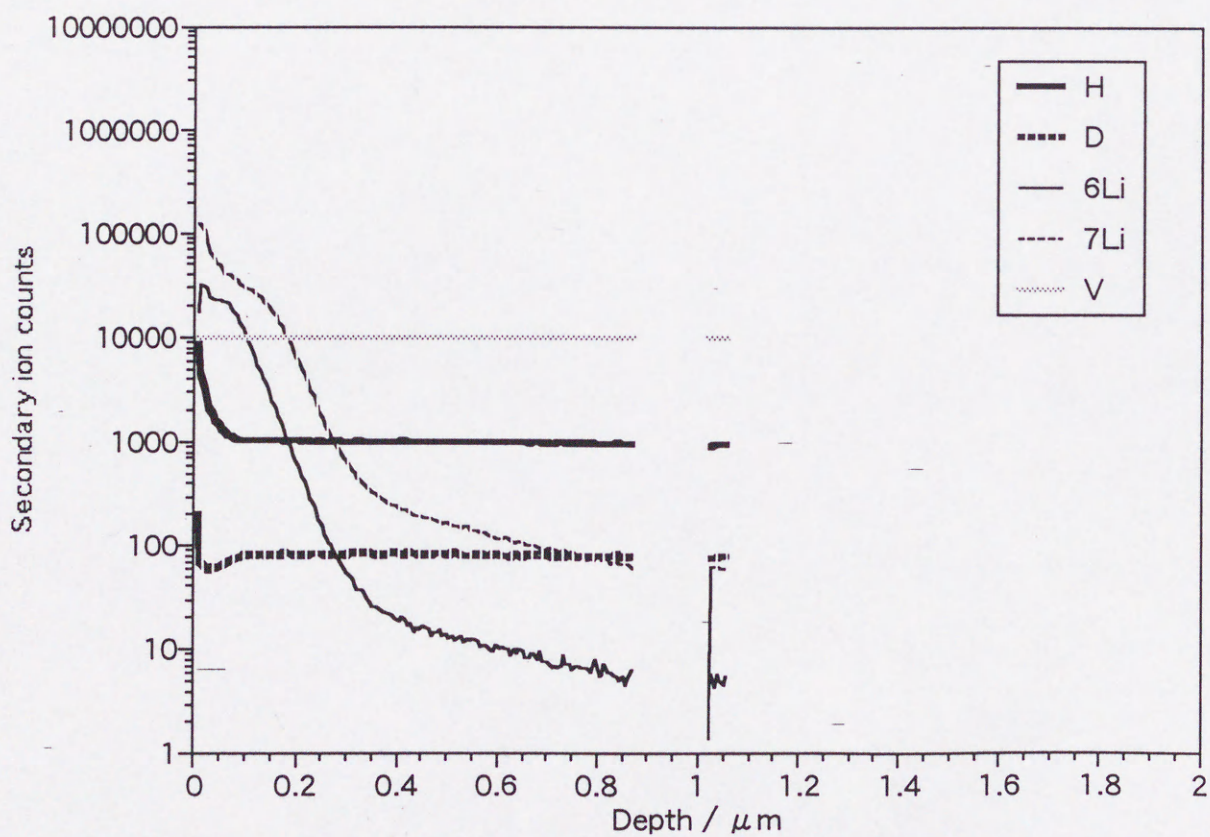


図3.39 SIMSにおける同時電解後のV中の水素同位体深さ方向分布



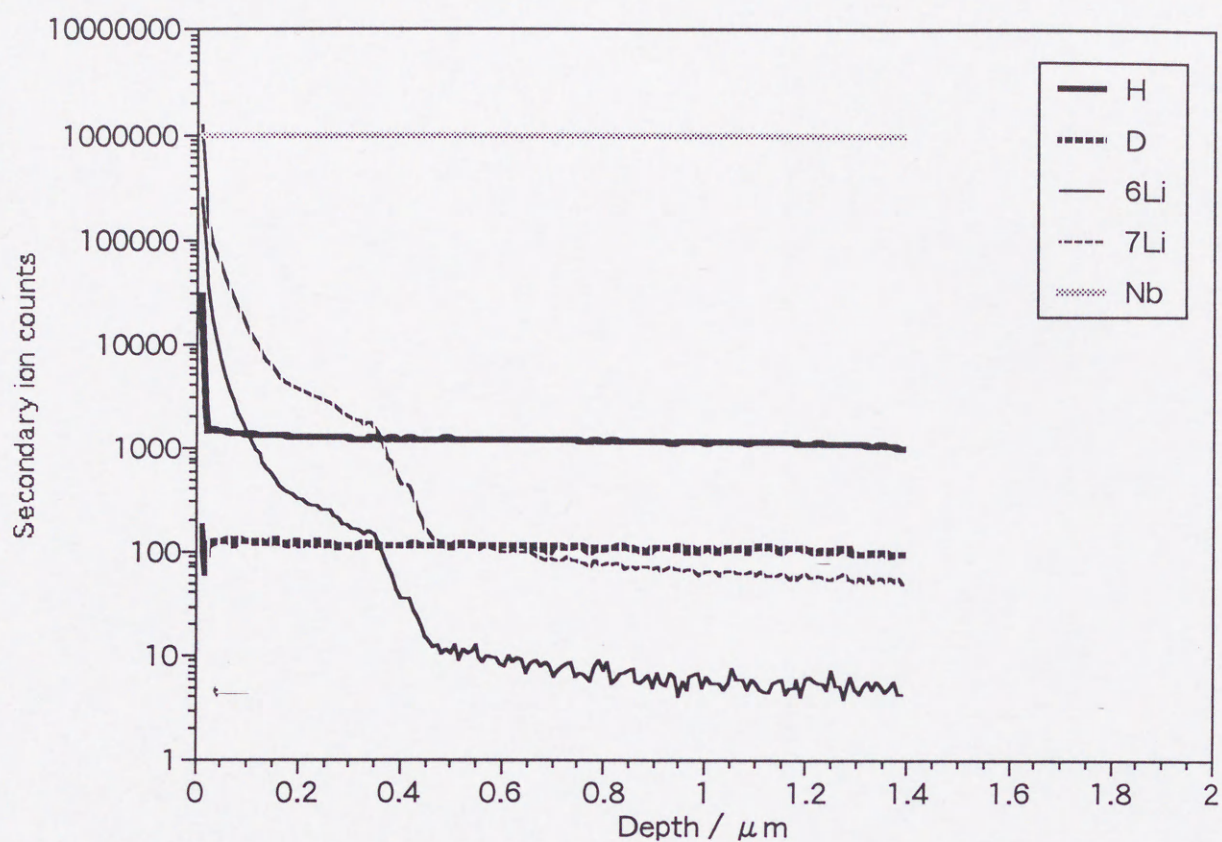


図3.40 SIMSにおける同時電解後のNb中の水素同位体深さ方向分布

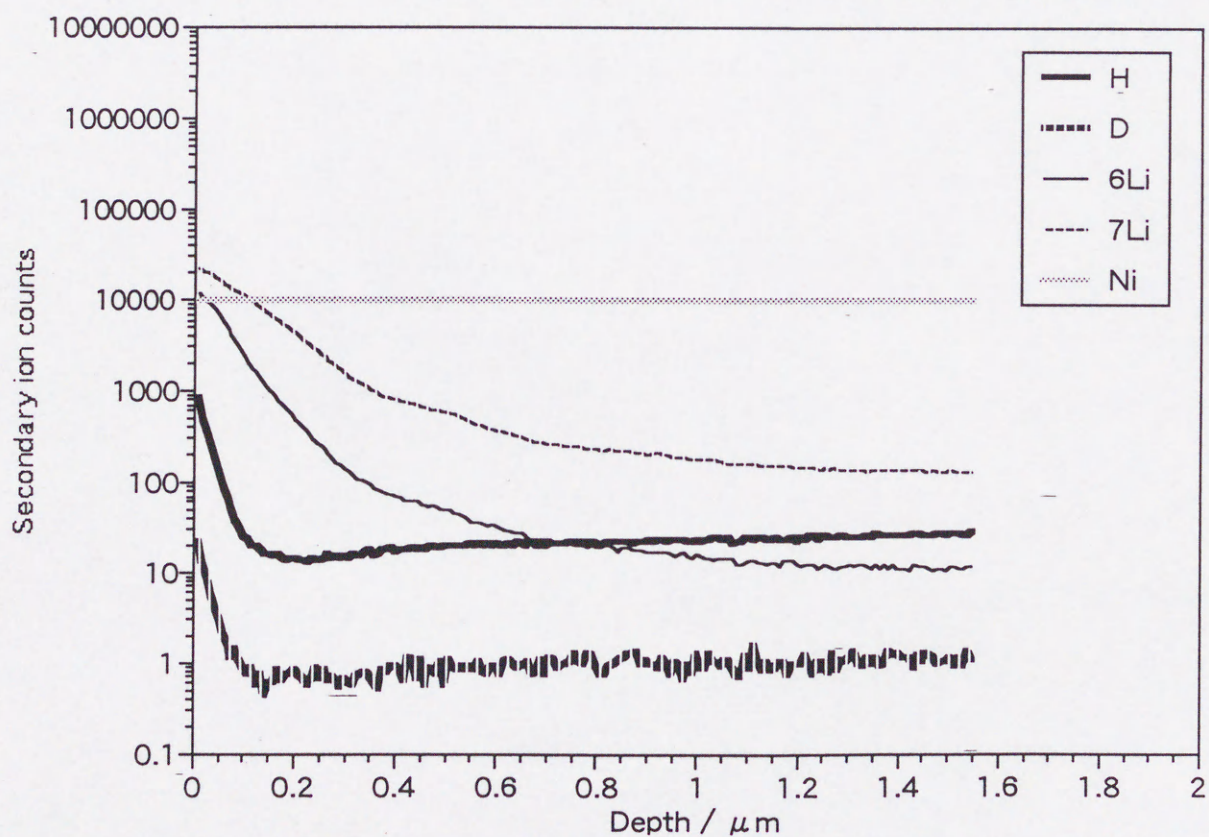


図3.41 SIMSにおける同時電解後のNi中の水素同位体深さ方向分布



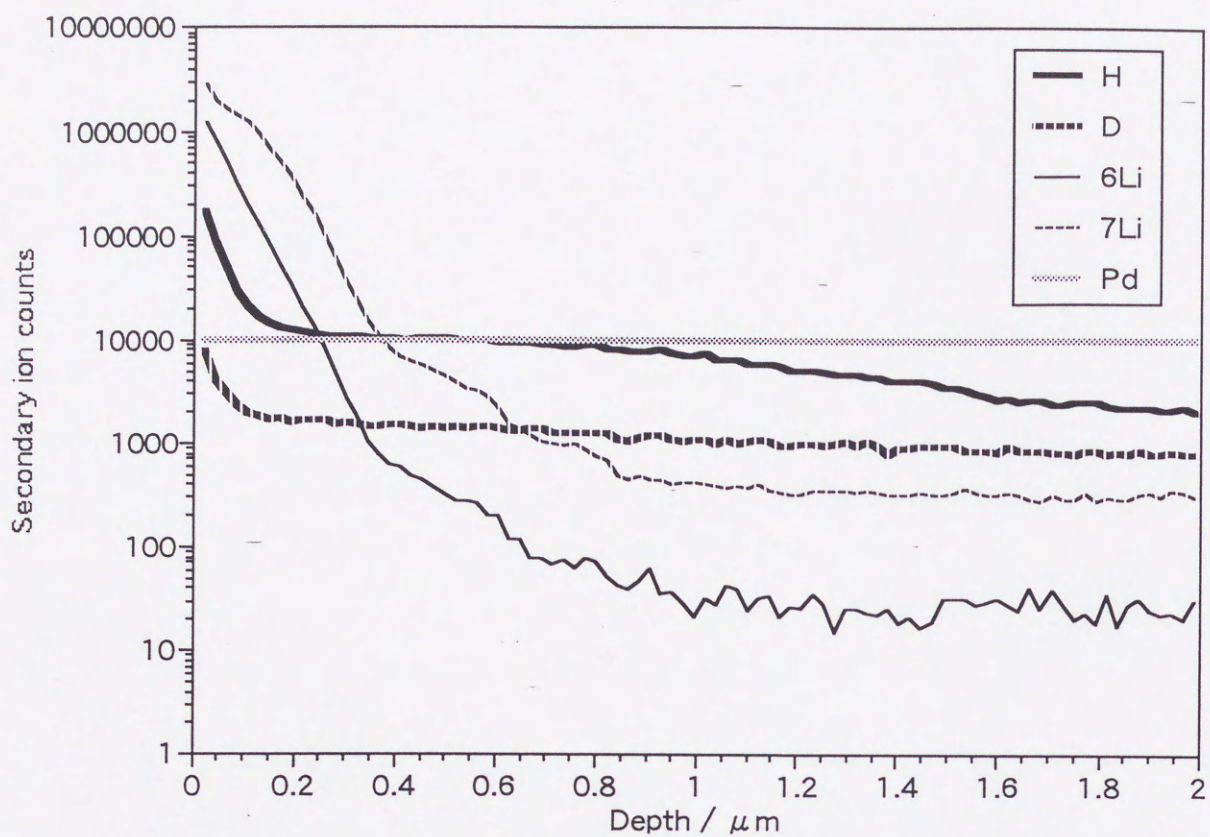


図3.42 SIMSにおける同時電解後のPd中の水素同位体深さ方向分布

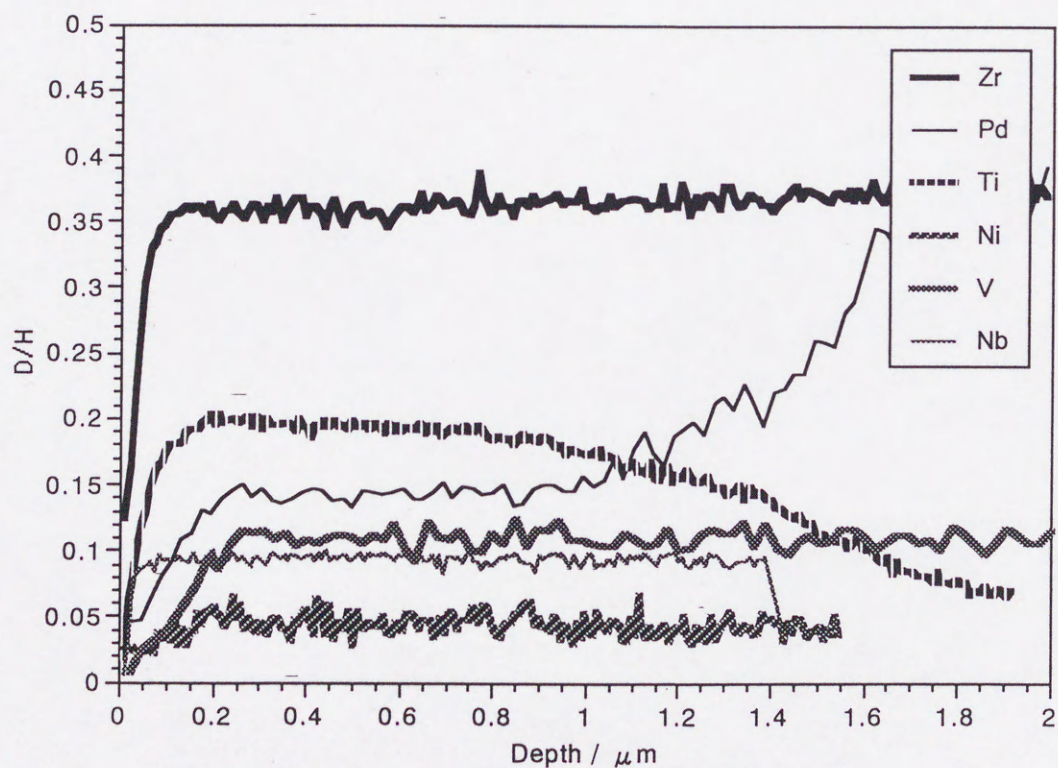


図3.43 SIMSにおける深さ方向水素同位体比変化



### 3.2.3 金属試料中の水素同位体深さ方向分布測定

電気分解法を用いて水素と重水素を同時に吸蔵させた試料に対してSIMSを用いて深さ方向分布を測定した。それらの結果を図3.37から図3.42に示す。それぞれの試料における水素同位体と電解質として用いたリチウムの分布を示した。表面近傍でのイオン強度の増大はSIMSの装置固有の特徴であり、正確な強度を示していないので検討の対象から除外した。すべての試料においてマトリックス元素で規格化して示した。そのため、マトリックス元素の強度は常に一定となっている。SIMSは元素間によるイオン化率の違いが大きいため、異なる元素間での比較はできない。しかし、同位体間ではイオン化率はほぼ一定であるため、これらの比較検討を行うこととした。表面近傍0.2～0.4  $\mu\text{m}$ あたりではリチウムが集積していることがわかる。特にバナジウム、ニオブとパラジウムではその集積が大きく、表面近傍での強度はマトリックスと比較して2桁程度高い。これらは表面でリチウムの析出物を形成しているものとも考えられる。水素同位体はすべての試料でほぼ均一に吸蔵されていることが明らかとなった。ニッケルでは0.2  $\mu\text{m}$ 以降は水素、重水素ともにバックグラウンドレベルまで二次イオン強度が減少し、ニッケルにはほとんど水素同位体が入り込んでいないと判断できる。これらから重水素と水素の比をとることにより水素同位体比(D/H)を求め、深さ方向における水素同位体比の変化を示したのが図3.43である。ジルコニウムでは水素同位体比が0.35で一定になっており、試料内部でも大きな変動は見られなかった。一方、チタンでは1  $\mu\text{m}$ までは水素同位体比は高くD/H=0.2程度であるが、内部に向かうに従って減少することがわかる。一方、パラジウムは試料表面で水素同位体比は0.15程度であるが、内部に向かうに従って増加している。これは、図3.42からもわかるように試料内部で水素が減少している為である。ニオブでも水素同位体比はほぼパラジウムと同様で0.15であることが明らかとなった。バナジウムでは0.1程度でありパラジウムやニオブよりも水素同位体比が低く、重水素の割合が低いことがわかった。ニッケルは試料内部ではERDA, SIMS測定からほとんど水素を吸蔵しないので、バックグラウンドでの水素同位体比であると予想されるが、自然同位体比(D/H=1.5 $\times$ 10<sup>-4</sup>)



4) よりも 250 倍ほど高い値となった。しかし、水素、重水素の二次イオン強度が他の試料と比較しても高くないので、自然同位体比と異なる値になったと推測される。



## 参考文献

- 1) Y.Oya et al., J. Nucl. Mater., to be published.
- 2) K.Morita and Y.Hasebe, Memoris. School. Eng. Nagoya Univ. 45 (1993) 57.
- 3) 土屋 文 反跳粒子検出法を用いた黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉と再放出の同位体効果に関する研究 (名古屋大学博士論文, 1997).
- 4) 鈴木達也 放射線利用調査報告書 (若狭湾エネルギー研究センター報告書, 1997) 126.
- 5) 鈴木達也 放射線利用調査報告書 (若狭湾エネルギー研究センター報告書, 1998) 141.
- 6) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 227 (1996) 195.
- 7) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1065.
- 8) 田村英雄 水素吸蔵合金—基礎から最先端技術まで— (NTS Inc., 1998).
- 9) Y.Oya et al., Proceedings of ICCF-7, ENECO (1997) 285.
- 10) 大坪孝至 金属材料中の水素のSIMSによる分析, 質量分析 32 (1984) 267.
- 11) 塚本和芳ほか SIMSの電子材料への応用, J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn. 45 (1997) 187.
- 12) 小田原 修 二次イオン質量分析法, イオンマイクロアナライザー装置利用成果報告書, 東京工業大学大学院総合理工学研究科イオンマイクロアナライザー装置運営委員会 (小田原修編集) (1997) 83.
- 13) 松田 久 マススペクトロメトリー (朝倉書店, 1983).
- 14) 黒崎和夫 表面・局所分析の実際 (講談社サイエンティフィック, 1980).
- 15) 国立天文台編 理科年表 (丸善, 1994)



## 第4章 光学顕微鏡における金属材料の断面観察およびX線回折法による試料表面と内部の格子定数変化

### 4.1 光学顕微鏡を用いた金属試料の断面観察

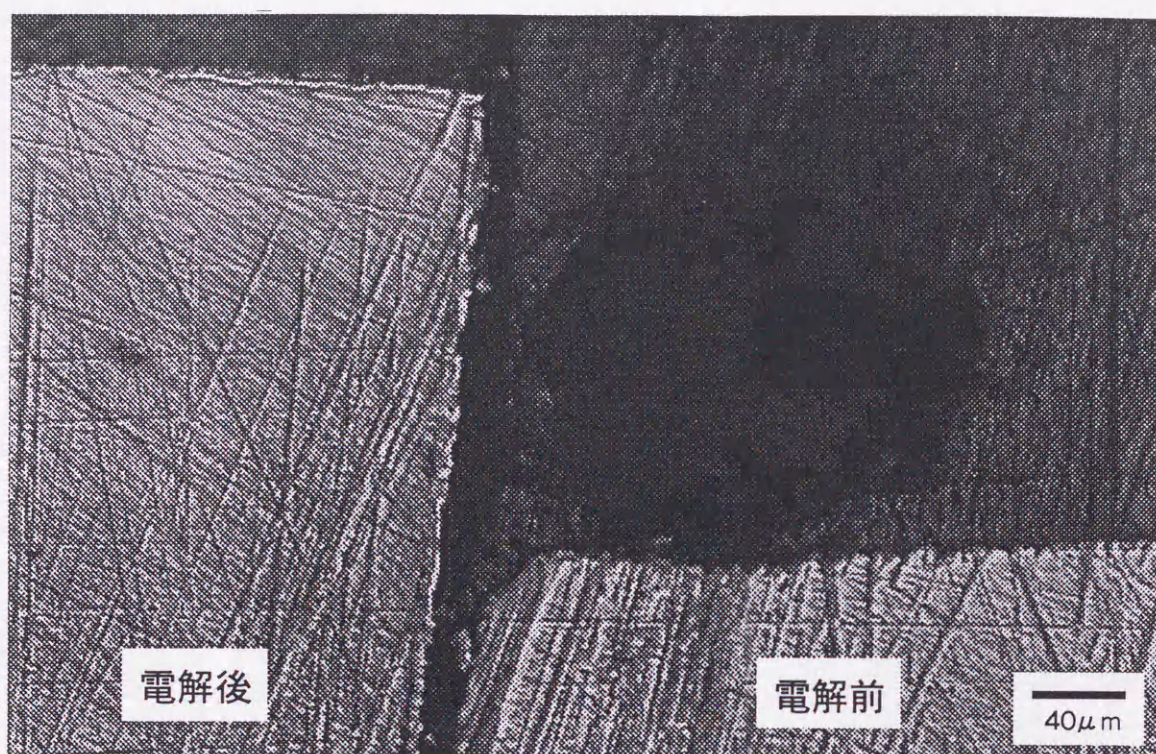
#### 4.1.1 はじめに

これまで反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法を用いて表面近傍の水素吸蔵挙動について調べてきた。しかし、これらの手法では金属内部への連続的な水素吸蔵変化を確認することはできない。そこで光学顕微鏡を用いて、金属試料の断面観察を行い、試料表面近傍と試料内部との違いを調べることにした。

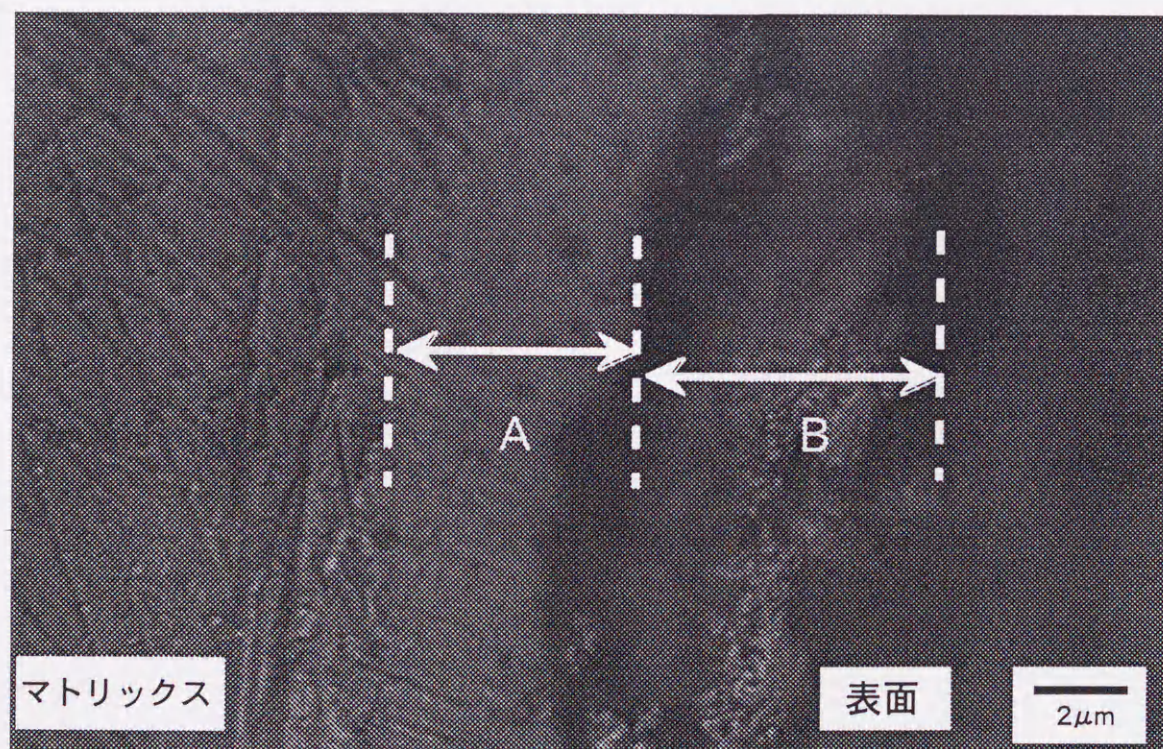
#### 4.1.2 測定結果

電気分解により水素吸蔵させた試料をほぼ半分切断し、機械研磨を行い、鏡面仕上げとした。その後、未処理の試料と併せて光学顕微鏡にて試料断面を観察した。チタンとジルコニウムにおける試料断面の写真を図4.1と図4.2にそれぞれ示す。それぞれ(a)には水素吸蔵前試料と水素吸蔵後試料を示した。水素吸蔵前試料ではチタン、ジルコニウムともに均一な試料であることがわかる。しかし、水素吸蔵後試料では、表面相に試料内部とは異なる相が形成されていることがわかる。これらの水素吸蔵後試料についての拡大写真を(b)にそれぞれ示す。水素吸蔵後試料ではチタン、ジルコニウムともにマトリックス以外に2つの相に分かれていることが明らかとなった。それぞれを図4.1と図4.2でA相とB相と示した。それぞれの相の厚さは約4~5  $\mu\text{m}$ 程度であった。これらの相は、高吸蔵率の水素を吸蔵していることから図1.5と図1.6の相図から $\delta$ 相または $\epsilon$ 相であると考えられる。水素吸蔵前試料にはこのような相の変化は見られず、電解によって水素を吸蔵させることにより形成されたものであると考えられる。次に図4.3と図4.4にバナジウムとニオブにおける金属試料の断面写真を示す。ニオブとバナジウムではチタンとジルコニウムとは異なり水素吸蔵後試料の表面における明瞭な相変化は見られなかった。しかし、水素吸蔵後の表面は水素吸蔵前試料の表面に比べて乱れており、水素吸蔵前試料と比較して水素脆化がすすんでいるこ





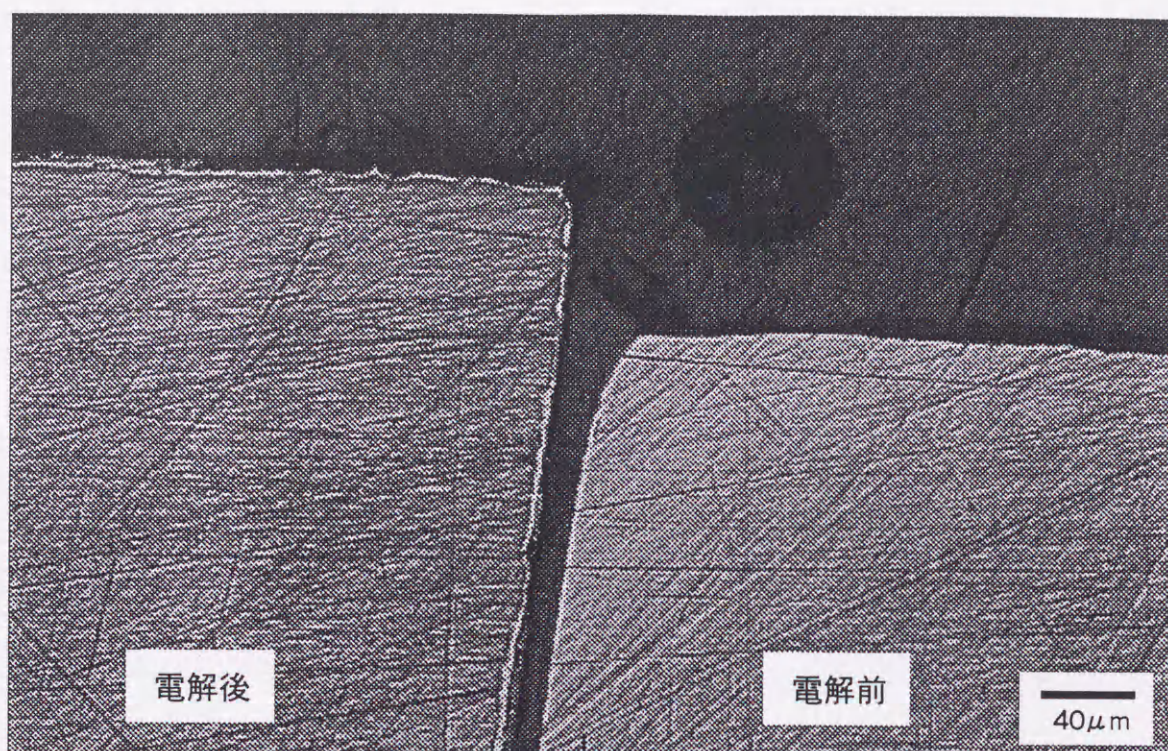
(a) 電解前試料(右)と電解後試料(左)



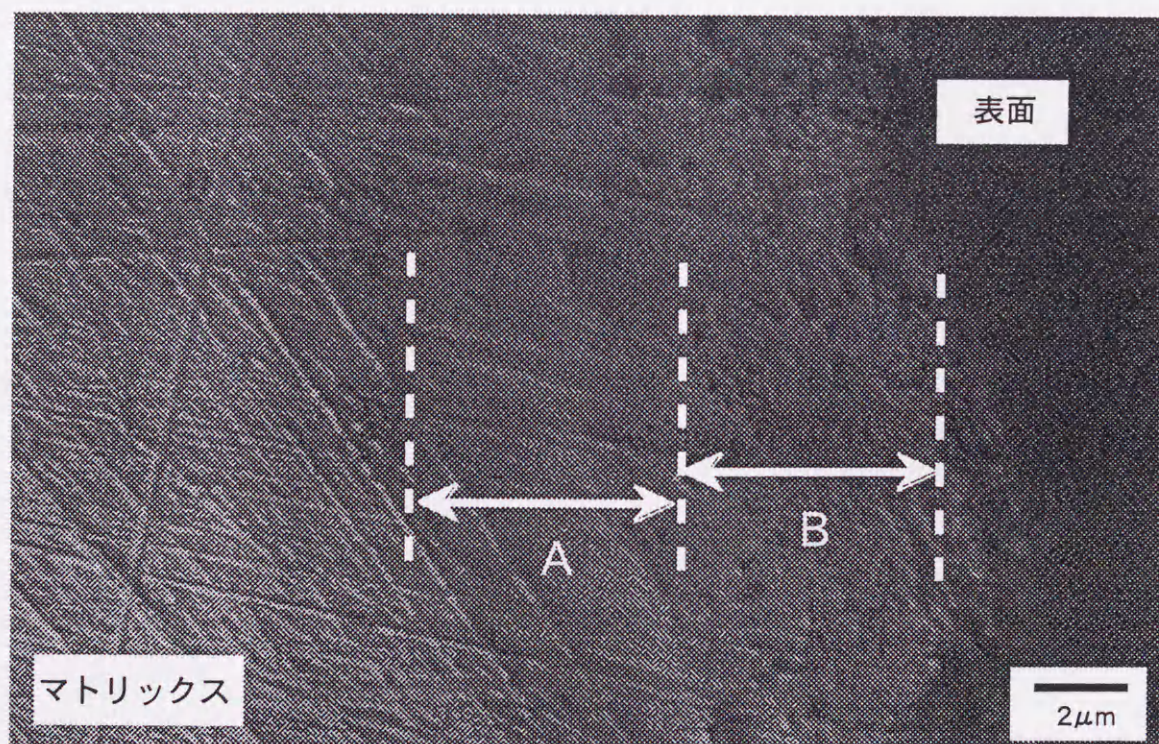
(b) 電解後試料における拡大図

図4.1 Ti試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真





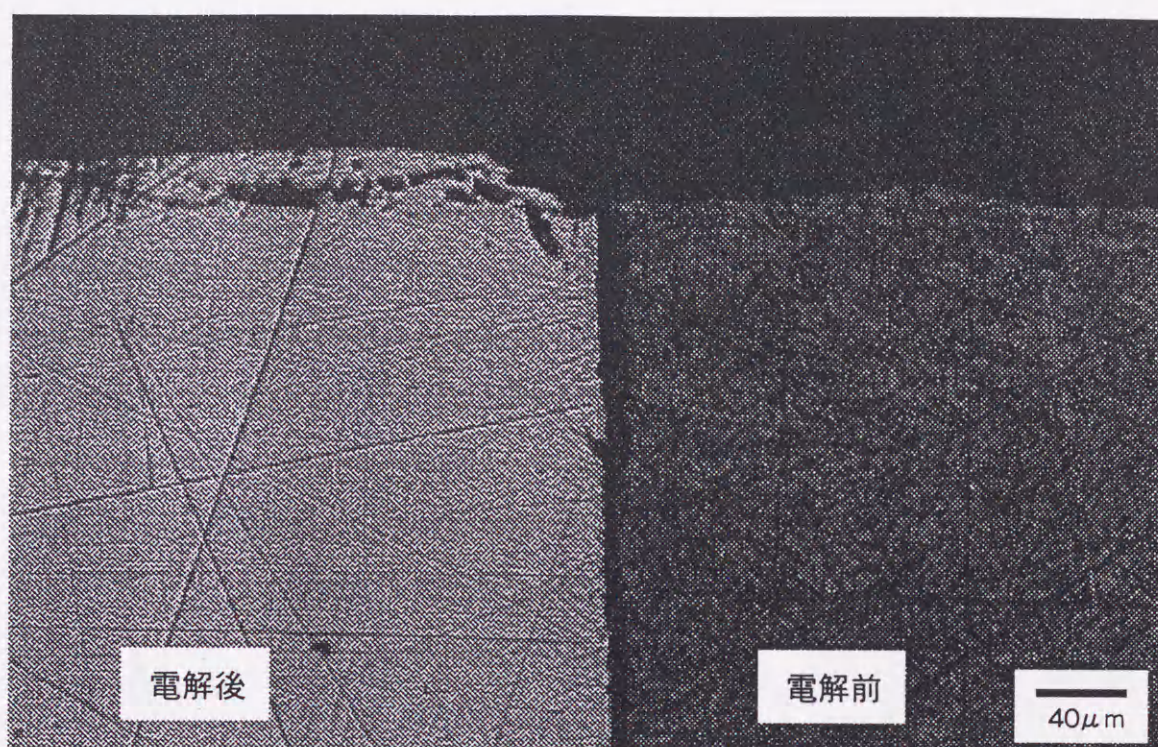
(a) 電解前試料(右)と電解後試料(左)



(b) 電解後試料における拡大図

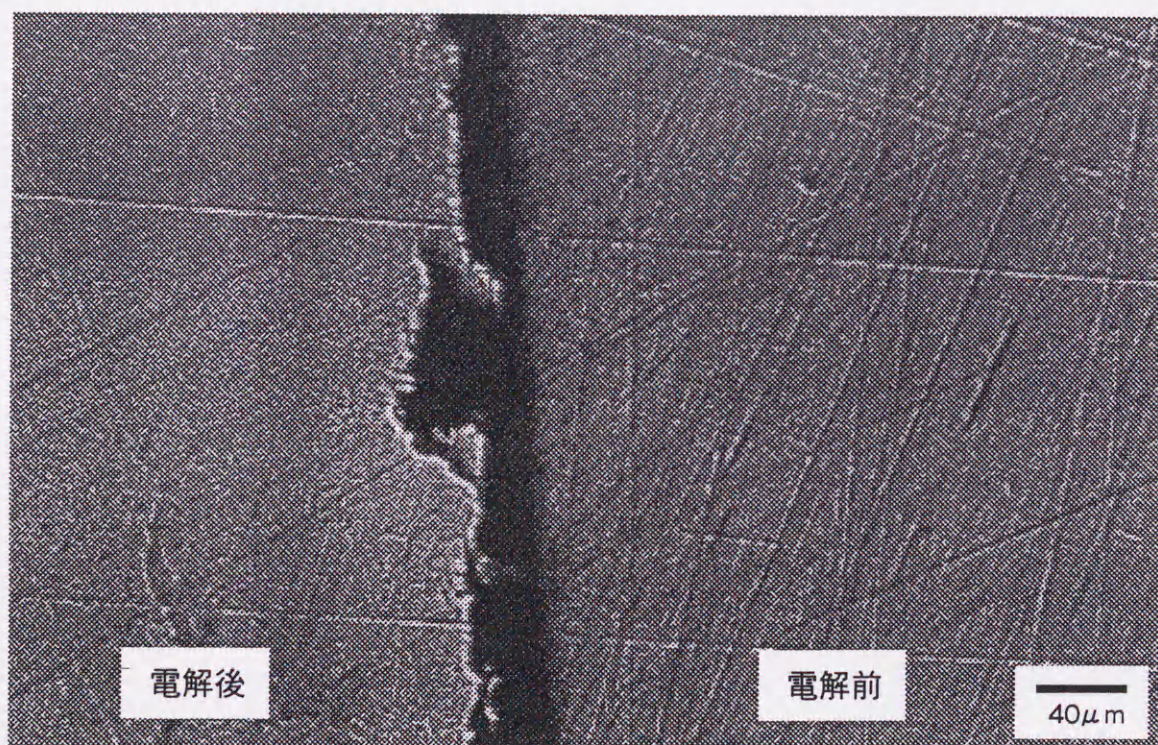
図4.2 Zr試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真





電解前試料(右)と電解後試料(左)

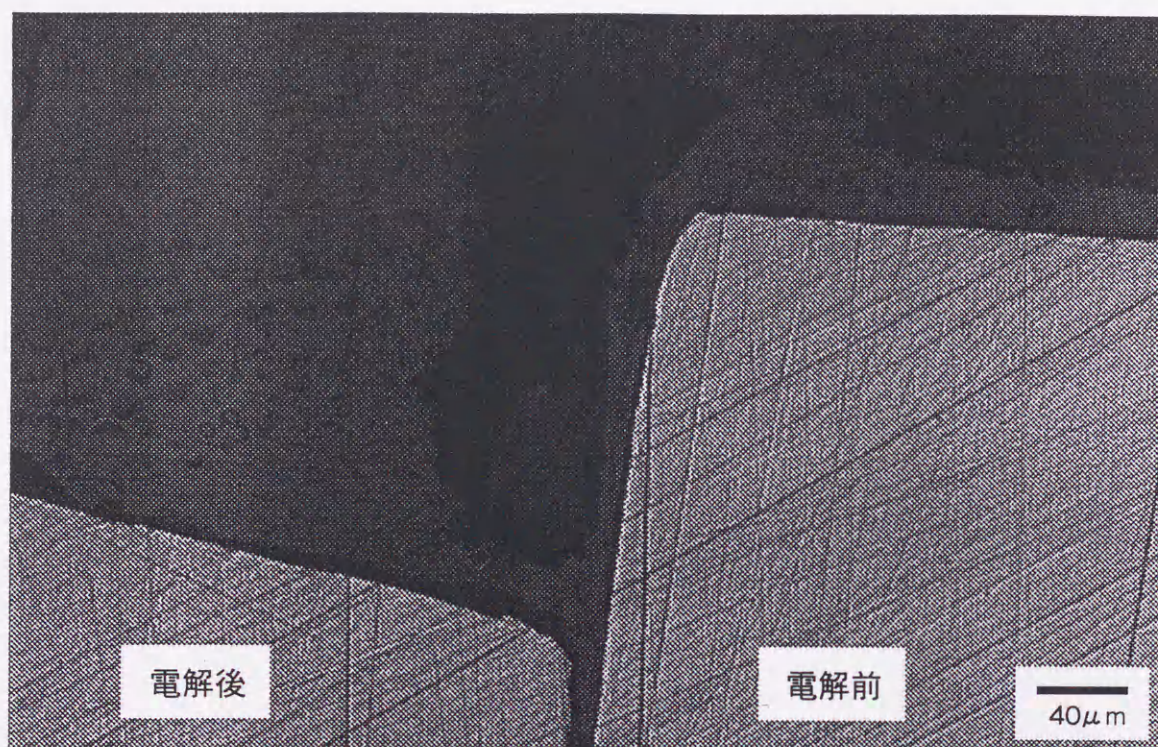
図4.3 V試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真



電解前試料(右)と電解後試料(左)

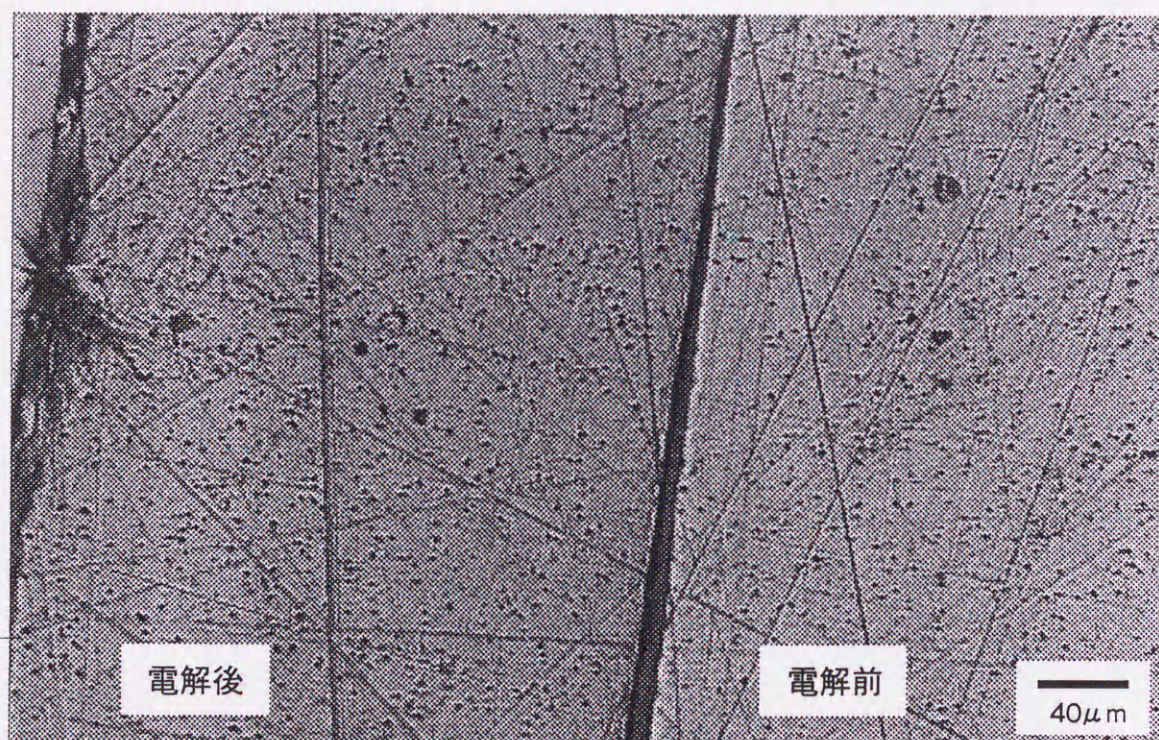
図4.4 Nb試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真





(a) 電解前試料(右)と電解後試料(左)

図4.5 Ni試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真



(a) 電解前試料(右)と電解後試料(左)

図4.19 Pd試料における電気分解前と電気分解後の断面の光学顕微鏡写真



とがわかる。水素吸蔵による水素吸蔵前試料との相変化については光学顕微鏡では明らかにすることができなかった。ニッケルとパラジウムについては図4.5と図4.6に示す。ニッケルは反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法とも水素吸蔵を確認できなかったが、光学顕微鏡観察でも水素吸蔵前試料と水素吸蔵後試料で大きな違いを見ることはできず、ニッケルはほとんど水素を吸蔵しないものと判断できる。また、試料表面でもニオブやバナジウムのような水素脆化も確認できなかった。パラジウムでは水素吸蔵前試料や水素吸蔵後試料ともに空孔が多数観測され、ニッケルとは様相が異なることがわかるが、電解前試料と電解後試料での水素吸蔵による大きな違いは見られなかった。

## 4.2 X線回折法を用いた格子定数変化

### 4.2.1 はじめに

金属試料は水素化物を形成することにより格子定数が大きく変化することが期待できる。これらは金属試料内へ水素が入り込み固溶体や水素化物を形成することにより、格子が歪むとともに、結晶系が変化するためである。そこで電解吸蔵によって金属試料が水素化物を形成していることを確認するため、電気分解前、電気分解直後と水素再放出後の試料に対してX線回折法を用いて試料の格子定数を決定し、結晶構造の変化を確認することとした。

### 4.2.2 測定結果

図4.7から図4.12に標準X線回折装置を用いた各試料における電気分解前、電気分解後と再焼鈍後のX線回折スペクトルをそれぞれ示す。粉末試料ではなく、板状のものを使用したので結晶粒が均一ではなくスペクトルの強度をそのまま比較することはできない。指数付けにはそれぞれの試料またはそれらの水素化物におけるJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースを参考にして決定した<sup>1)</sup>。チタン(図4.7)とジルコニウム(図4.8)では水素が金属中に吸蔵されることにより格子が乱れ、X線回折スペクトルのピーク半値幅が電解終了後は広がっていることがわ



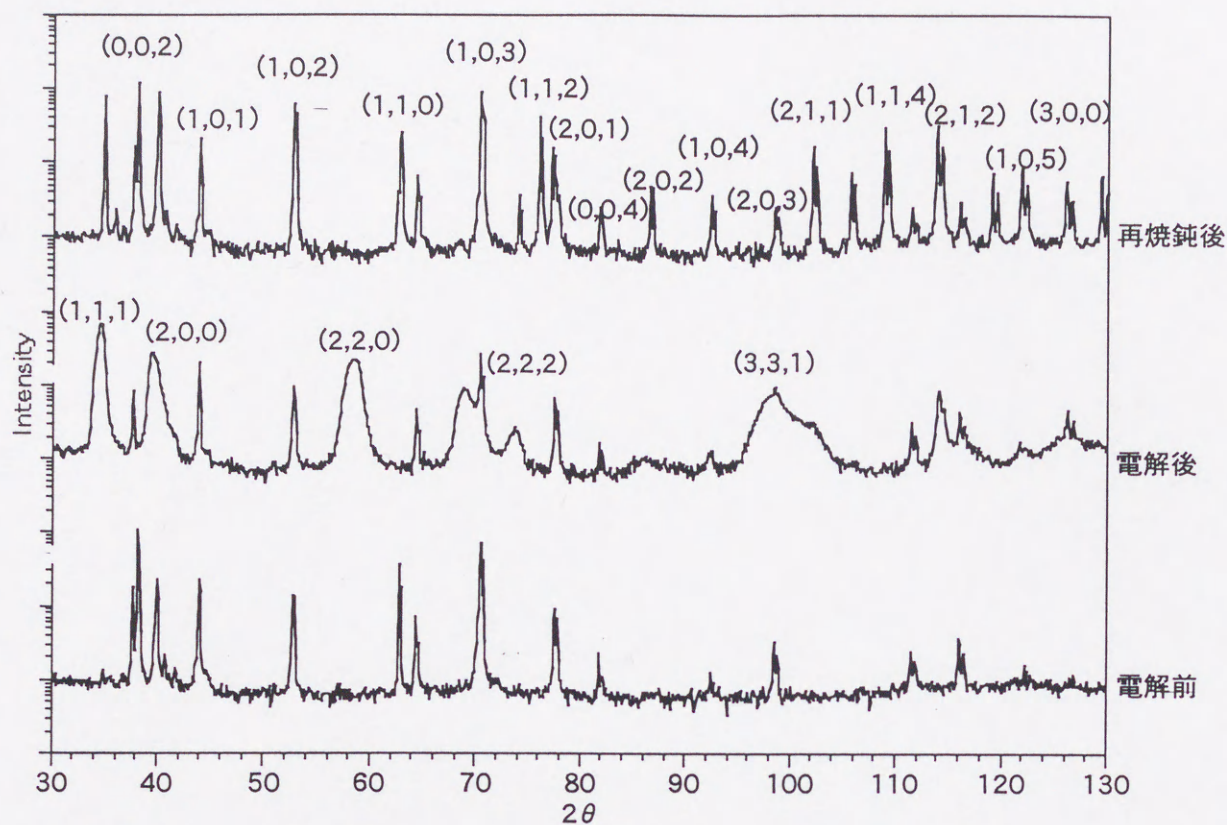


図4.7 Ti試料を用いたX線回折スペクトル

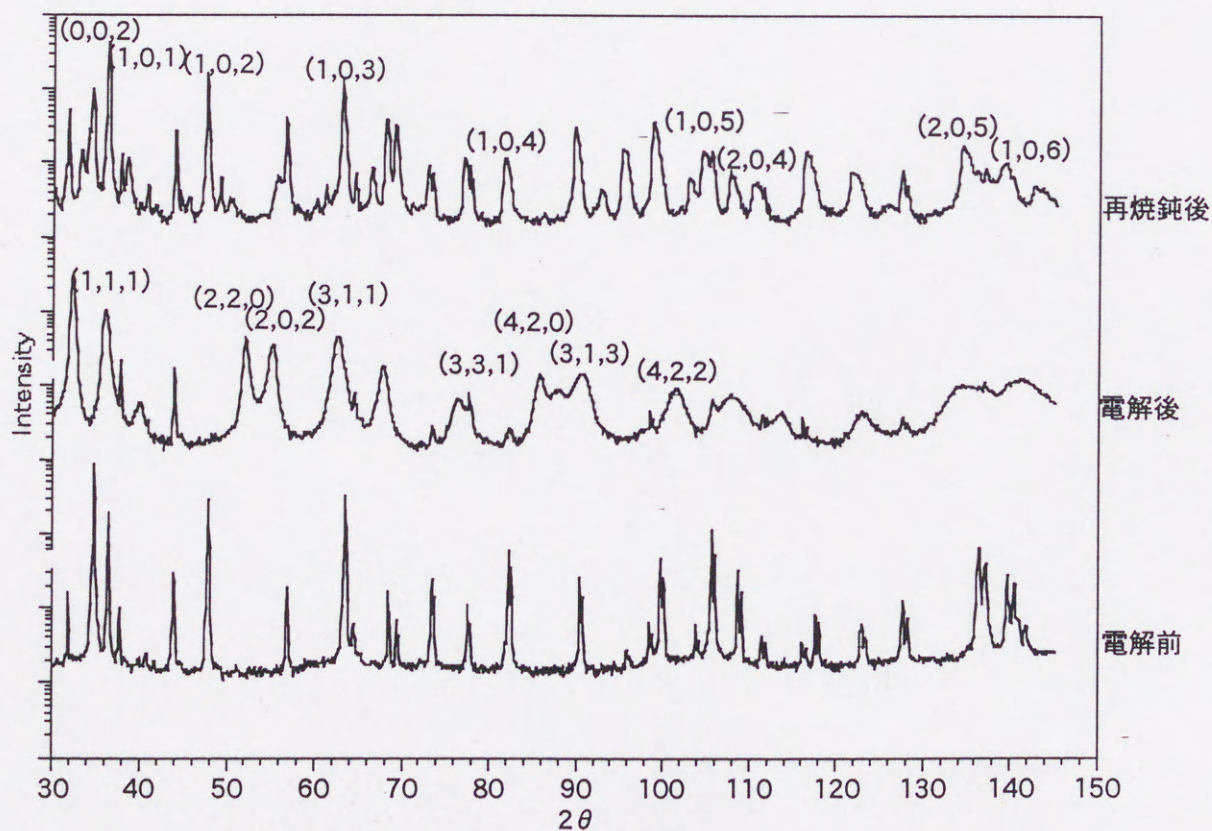


図4.8 Zr試料を用いたX線回折スペクトル



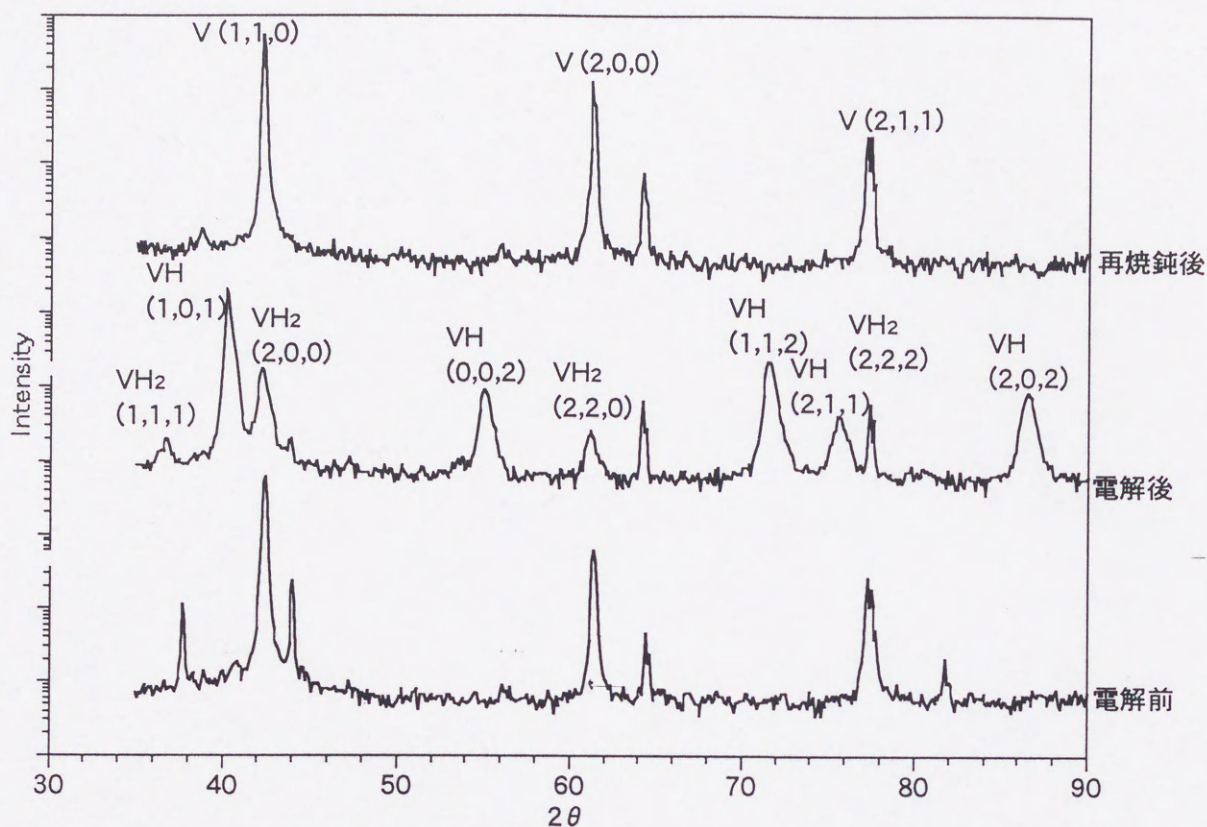


図4.9 V試料におけるX線回折スペクトル

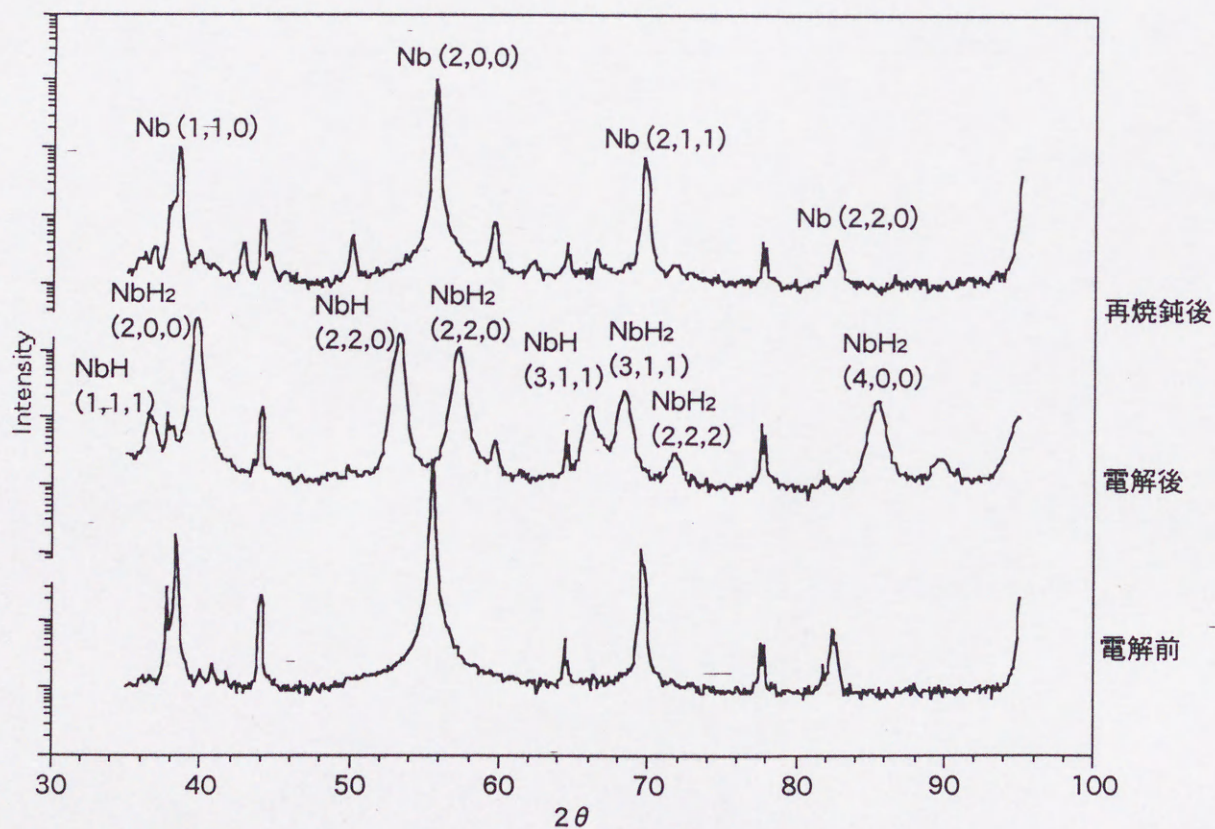


図4.10 Nb試料におけるX線回折スペクトル



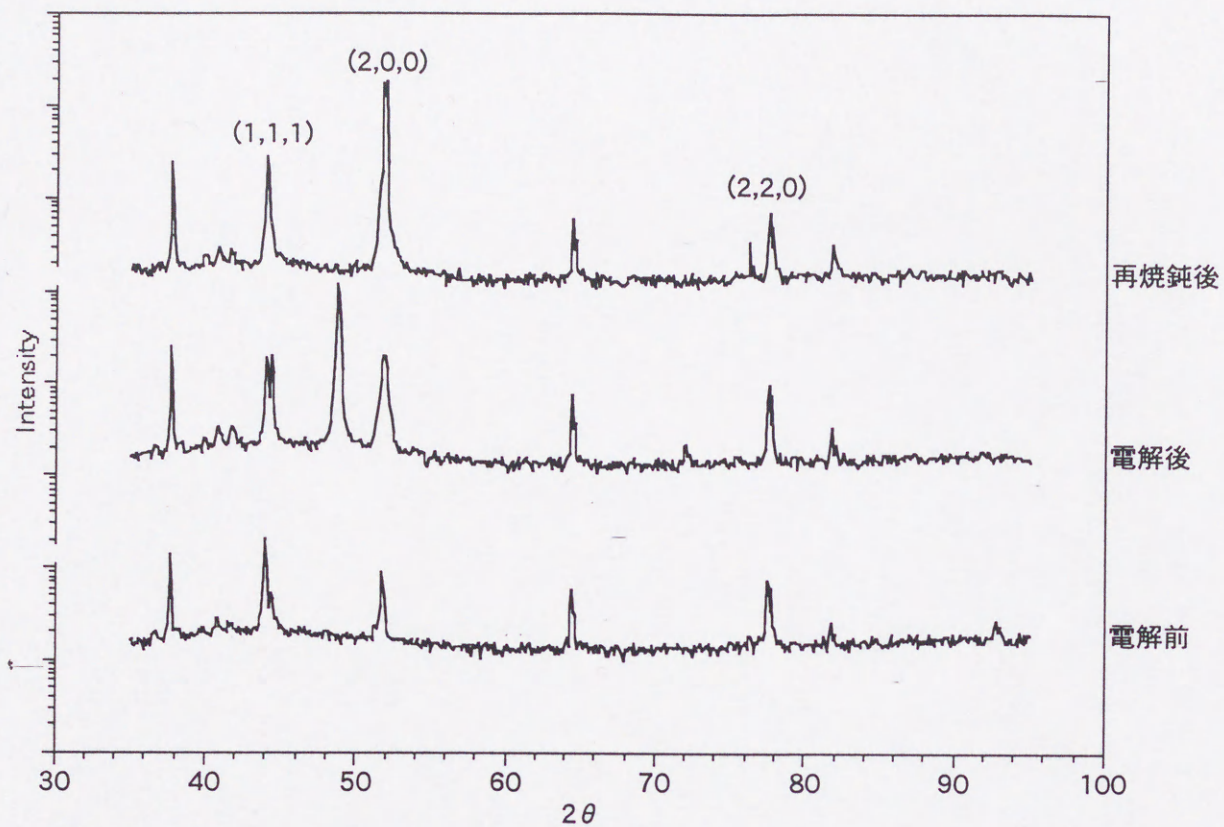


図4.11 Ni試料におけるX線回折スペクトル

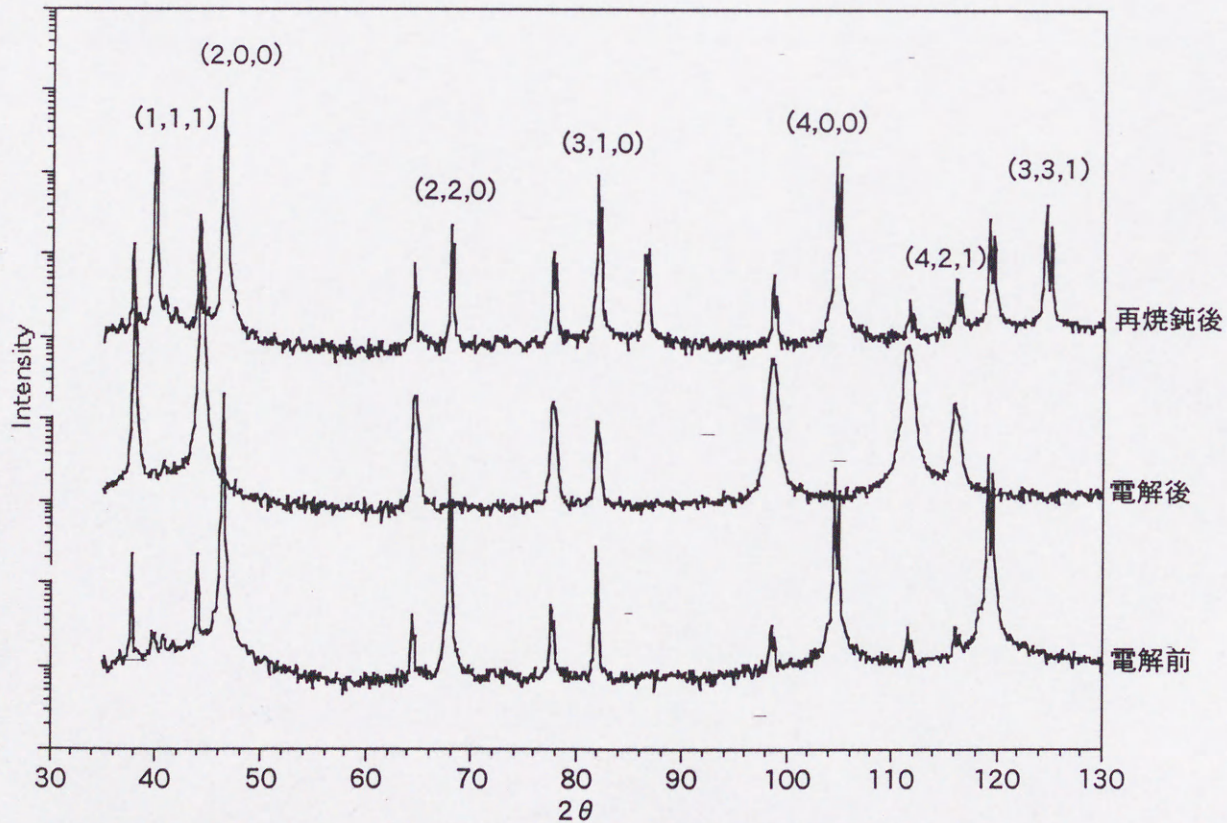


図4.12 Pd試料におけるX線回折スペクトル



かる。チタンの水素吸蔵後試料では主に  $34.7^\circ$  と  $58.8^\circ$  にピークを持ち、それぞれ水素化物の(1,1,1)、(2,2,0)に相当するピークであると判断した。また、ジルコニウムでは水素吸蔵後試料において  $32.4^\circ$ 、 $52.4^\circ$  と  $55.1^\circ$  にピークが観測され、それぞれ水素化物の(1,1,1)、(2,2,0)、(2,0,2)のピークであると判断した。バナジウム (図 4.9) やニオブ (図 4.10) でも再焼鈍後は電気分解前のスペクトルとピーク位置はほぼ同じになるがピーク幅は再焼鈍後試料の方が広がっており水素吸蔵により格子が乱れるものと考えられる。バナジウムでは水素吸蔵後試料では  $40.2^\circ$ 、 $55^\circ$ 、 $71^\circ$ 、 $86^\circ$  水素吸蔵前試料とは異なるピークが観測され、それぞれ水素化ジルコニウムの(1,0,1)、(0,0,2)、(1,1,2)、(2,0,2)に相当すると判断した。ニオブでも水素吸蔵後試料で水素吸蔵前試料や再焼鈍後試料とは異なるピークが  $39.7^\circ$  (2,0,0)、 $53.3^\circ$  (2,2,0)、 $57.2^\circ$  (2,2,0)、 $66.1^\circ$  (3,1,1)、 $68.5^\circ$  (3,1,1)、 $85^\circ$  (4,0,0)に観測され、電解吸蔵により水素化物を形成していることが明らかとなった。一方、パラジウム (図 4.12) では試料内に水素を吸蔵しても格子が膨らむだけであるので、ピーク位置が  $2\theta$  の小さい方へシフトしていることがわかる。これらは加熱することにより元のピーク位置に戻ることが再焼鈍後のスペクトルからわかるが、加熱時間が短かった為、わずかに試料内にまだ水素が残っているものと考えられる。ニッケル (図 4.11) では電気分解終了後の1つのピークを除いてスペクトルに変動は見られず、水素化物をほとんど形成していないことがわかる。これらから  $\sin^2 \theta$  に対して図を描き最小二乗法を用いて  $2\theta = 180^\circ$  まで外挿することにより試料の格子定数を決定することとした<sup>2,3)</sup>。パラジウムにおいて測定された格子定数の  $\sin^2 \theta$  に対する外挿を図 4.13 に示す。他の試料についても同様の方法により格子定数を決定した。これらの結果を表 4.1 にまとめた。立方晶以外のものはそれぞれの格子間距離を示した。またニオブとバナジウムは水素との結合原子数により格子定数が変わるのでそれらすべてを示すこととした。パラジウムではこれまでに結晶格子の広がりや体積の膨張から水素吸蔵率を見積もる方法について検討されてきた<sup>4,5)</sup>。この結果を本研究に適用すると、水素吸蔵後の格子定数は  $4.049 \text{ \AA}$  なので水素吸蔵率は 0.75 程度と見積もることができる。この結果は、ERDA 測定における水素吸蔵率よりわずかに多いだけであり、ERDA 測定における真空中での脱離を考慮する



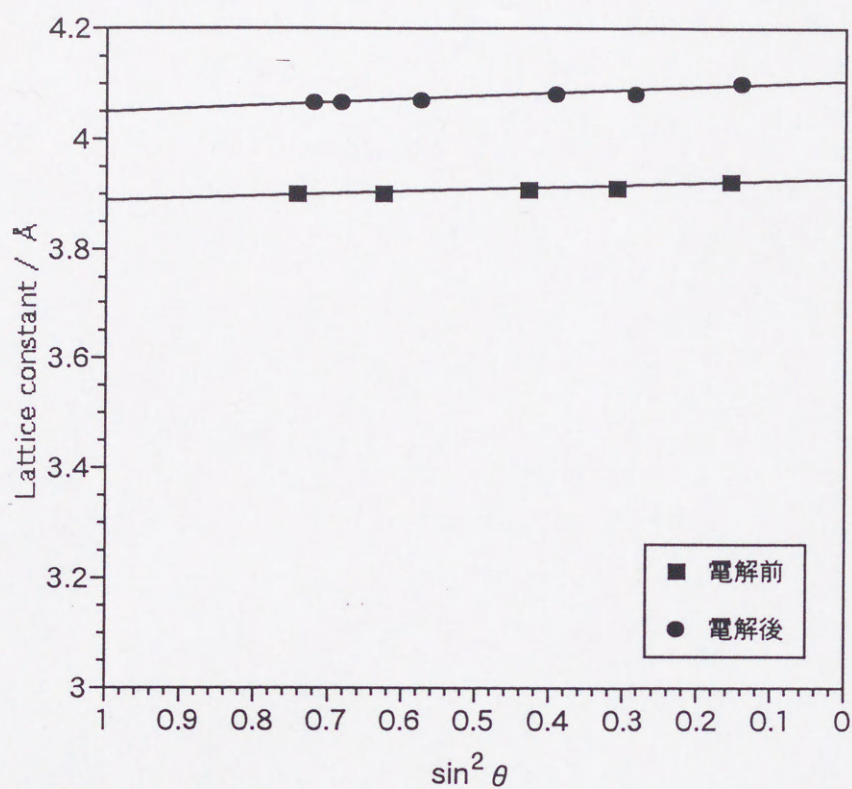


図4.13 Pd試料における最小2乗法を用いた格子定数決定

表4.1 電解吸蔵における格子定数の変化

		電解前	電解直後	再放出後
Ti	a	2.943	TiH <sub>1.9</sub>	2.956
	c	4.703		4.711
V		3.024	VH	3.024
			VH <sub>2</sub>	3.024
Ni		3.504		3.504
Zr	a	3.232	ZrH <sub>2.0</sub>	3.253
	c	5.152		5.198
Nb		3.287		3.285
			NbH	a : 4.802 b : 4.920 c : 3.496
			NbH <sub>2</sub>	4.542
Pd		3.886	PdH <sub>0.7</sub>	4.049
				3.886

単位 : Å



とはほぼ一致していると考えることができる。

これらより、チタンとジルコニウムでは水素化物を形成した後、再焼鈍しても格子は電気分解前よりも  $0.01 \sim 0.02 \text{ \AA}$  程度増加していることがわかる。これより水素化物形成により格子が歪んでいることがわかる。一方、バナジウム、ニオブとパラジウムでは再焼鈍後には電気分解前の格子定数まで戻ることがわかり、水素化物形成により格子に歪みはあまり生じないことが明らかとなった。

これらより、電気分解法を用いて水素を金属試料内に吸蔵させることによって金属試料表面に水素化物が形成されていることがわかり、X線回折法によりそれらの格子定数変化を明らかにすることができた。さらに、真空焼鈍することにより水素を放出し再度元の金属に戻るが、水素が吸蔵や脱離を繰り返すことにより金属格子のひずみが生じることがわかった。

### 4.3 微小領域 X 線回折測定における試料内部の X 線回折測定

#### 4.3.1 はじめに

試料表面 (約  $10 \mu\text{m}$ ) での水素化物形成についてはこれまでの測定により確認することができた。しかし、試料内部に一様に水素が吸蔵されているかは調べることができなかった。そこで、試料断面における微小領域 X 線回折装置を用いて測定を行うことにより内部での水素化物形成を確認することを試みた。

#### 4.2.2 測定結果

各試料の試料中央付近の断面について微小領域 X 線回折装置を用いて測定した X 線回折スペクトルを図 4.14 から図 4.19 に示す。X 線ビーム径は  $100 \mu\text{m}$  であり試料中央に照射されるようにした。図 4.7 から図 4.12 に示したそれぞれの試料における X 線回折スペクトルと比較できるように図 4.14 から図 4.19 中に併せて示し、水素化物が形成されているか比較検討を行った。

その結果、図 4.14 のチタンでは試料断面における X 線回折スペクトルと共に電気分解前と電気分解後の試料表面の X 線回折スペクトルも併せて示した。試料表面の回折スペクトルは対数スケールで示した。図 4.7 の水素化物特有のピークは  $2\theta$  が  $34^\circ$ 、



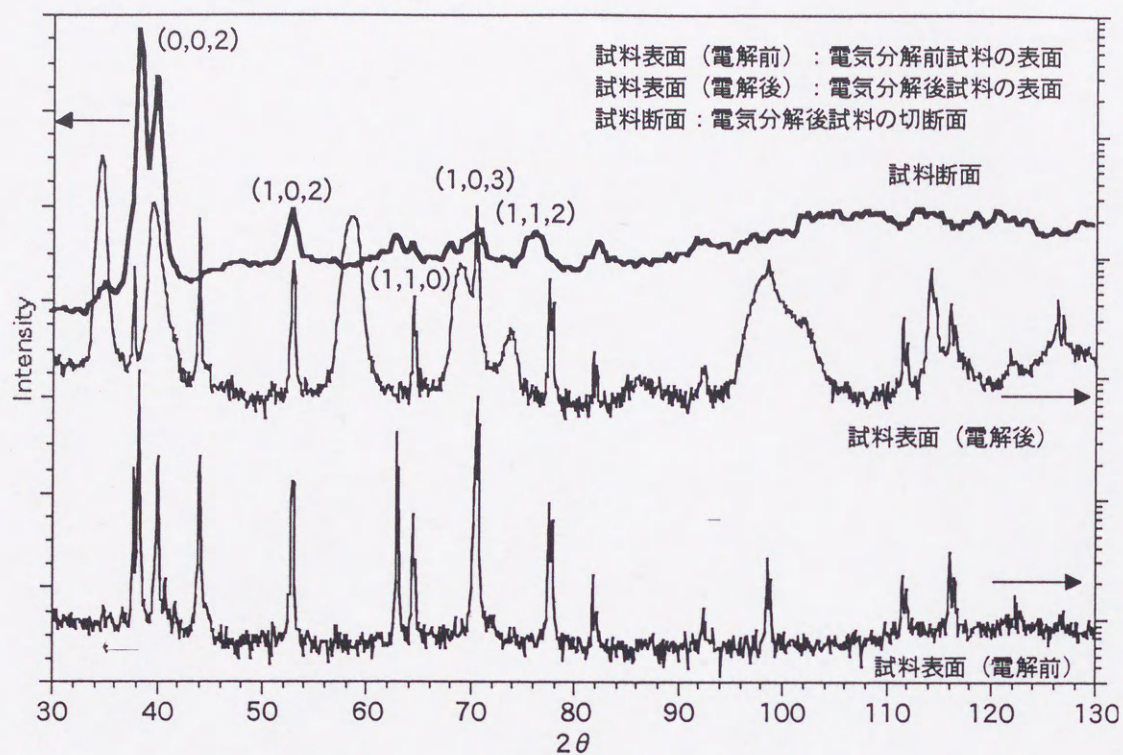


図4.14 Ti試料における試料断面と試料表面のX線回折スペクトル

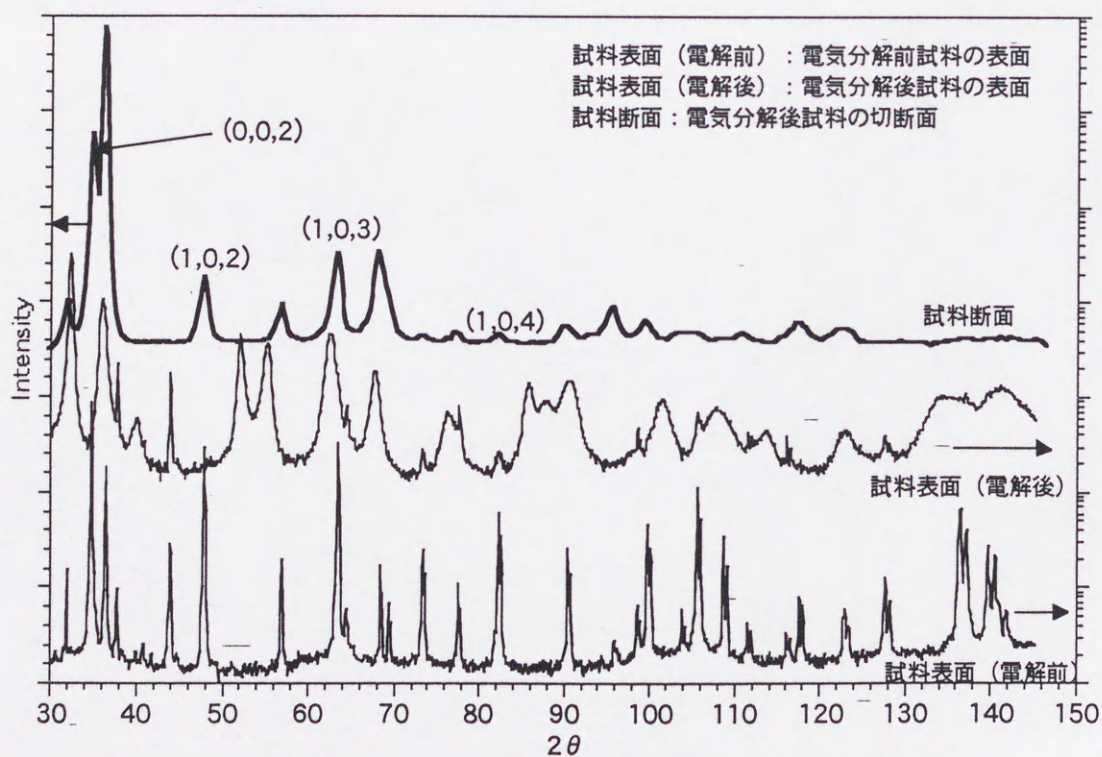


図4.15 Zr試料における試料断面と試料表面のX線回折スペクトル



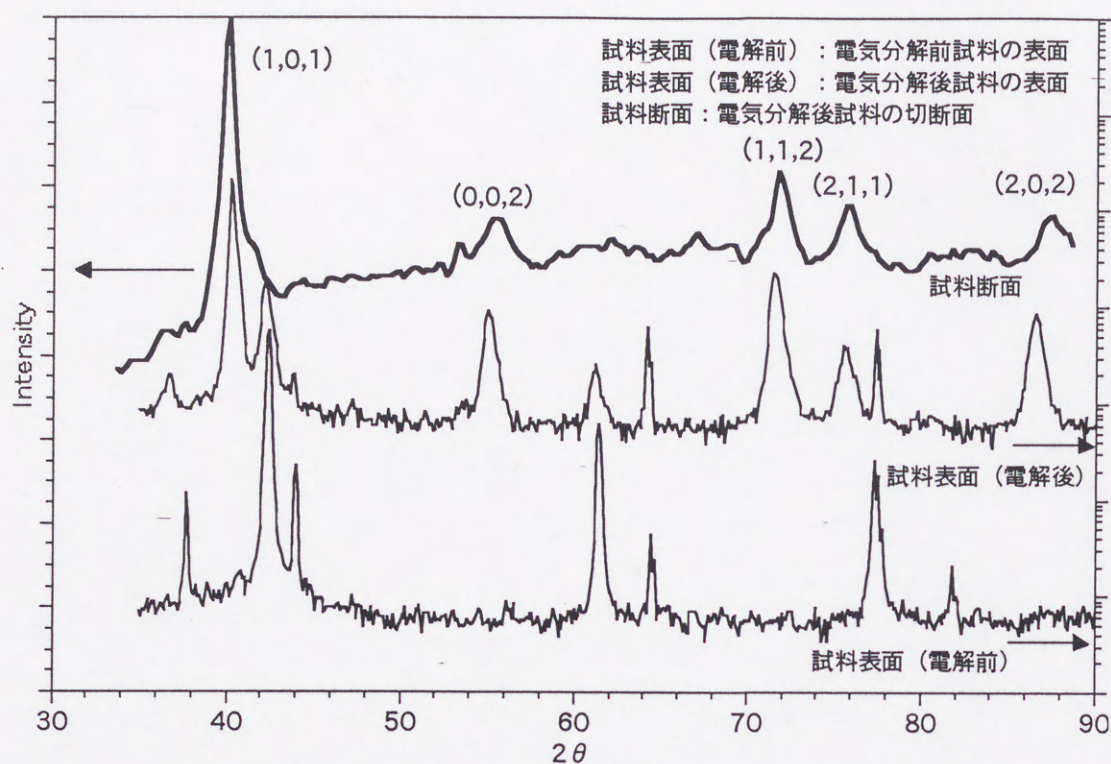


図4.16 V試料における試料断面と試料表面のX線回折スペクトル

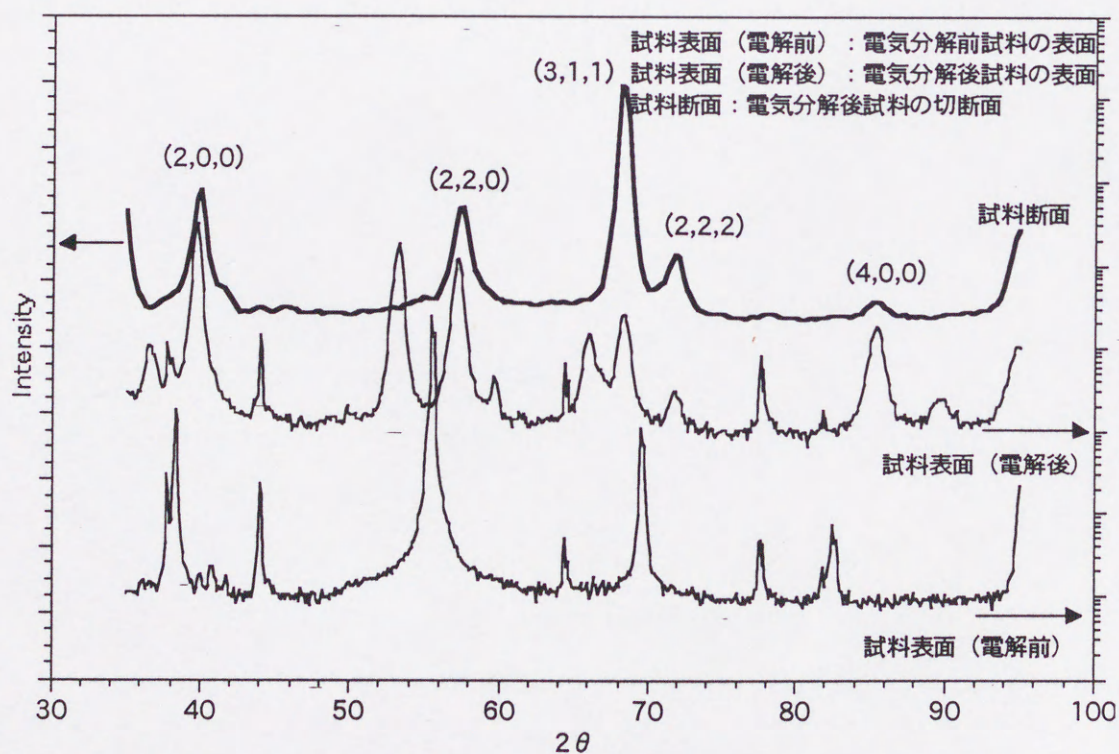


図4.17 Nb試料における試料断面と試料表面のX線回折スペクトル



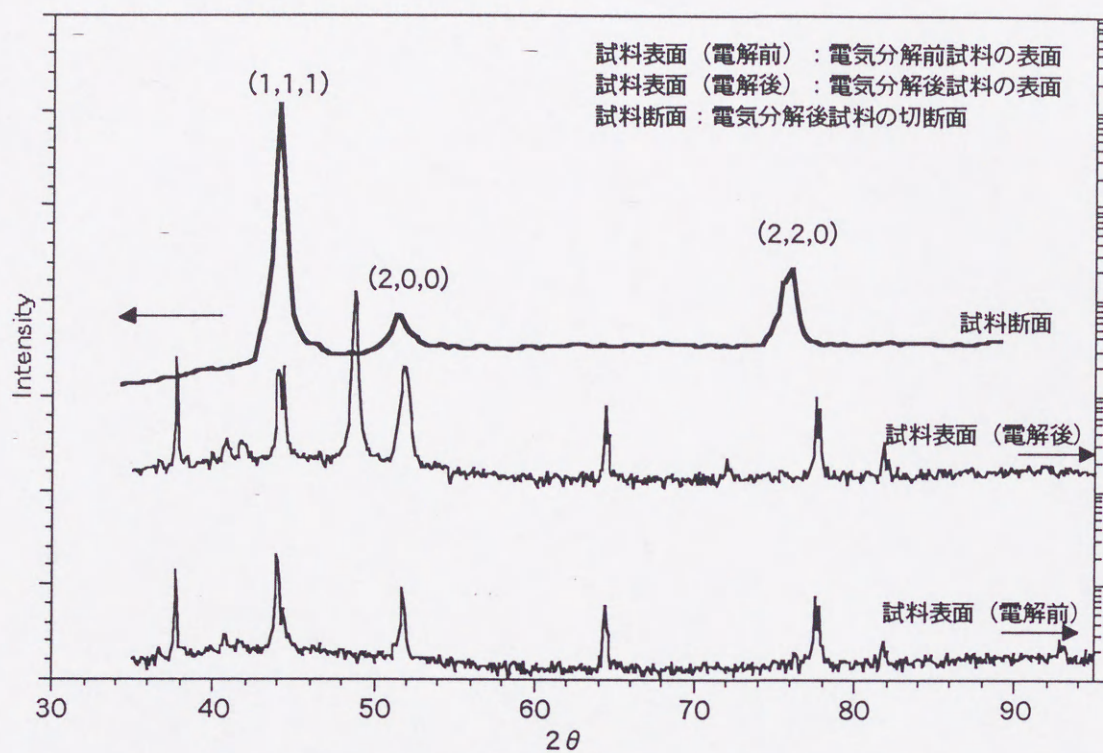


図4.18 Ni試料における試料断面と試料表面のX線回折スペクトル

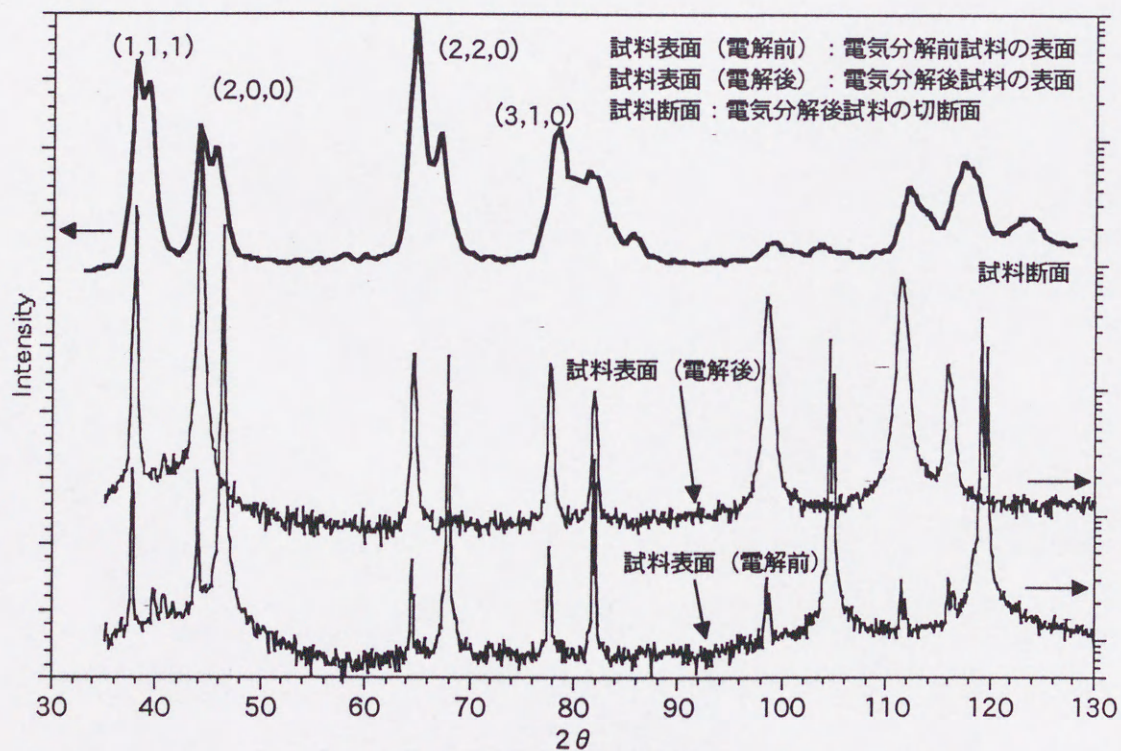


図4.19 Pd試料における表面断面と試料表面のX線回折スペクトル



58° と 68° のものであるが、34° と 68° には若干ピークが見られるが 58° にはピークは検出されていない。また、図 4.14 では試料断面のスペクトルのピークは電気分解前の試料表面のピーク位置とほぼ一致することがわかった。これより、わずかに水素化物が形成されているが、ほとんどは水素化物を形成していないものと考えることができる。図 4.15 のジルコニウムでもチタンと同様に電気分解前と電気分解後の試料表面のスペクトルを併せて示した。

一方、バナジウム (図 4.16) では 40° 付近に強いピークが見られ、72° と 76° のピークも電気分解後の X 線回折スペクトルと一致することがわかる。ニオブ (図 4.17) でもバナジウムと同様に 40° (2,0,0)、58° (2,2,0)、68° (3,1,1) と 72° (2,2,2) にピークを持ち、これらは電気分解前試料では見られないピークであり水素化物に特有のピークであると考えらるることから、内部でも水素化物を充分形成していると考えられる。

ニッケル (図 4.18) では 44° (1,1,1)、52° (2,0,0) と 77° (2,2,0) にピークが見られ表面、内部とも変化は見られず、水素は吸蔵されていないことがわかる。パラジウムでは電気分解前試料と電気分解後試料で見られるピークが検出された。しかし、すべてのピークにおいて水素化物を示すピークの方がピーク強度が高く、水素化物を形成しているものの方が、試料内部においても多いと考えるべきである。これらからパラジウムでは電解終了直後の表面ほどは水素を吸蔵していないが、Pd 試料中にも水素が吸蔵されていると考えられる。

これらより、チタンとジルコニウムでは水素は試料内部にはあまり吸蔵されておらず、試料表面は水素化物を形成しているのに対して、内部ではほとんど水素化物を形成していないものと考えられる。一方、バナジウムとニオブでは内部まで水素が均等に拡散しており、水素化物を形成していると考えられる。ニッケルは電気分解後の試料でも試料表面、内部とも水素化物を形成していないことを確認することができた。最後にパラジウムでは、表面ほどではないが、水素化物を形成しているものが多いことがわかる。



## 参考文献

- 1) 日本電子株式会社 JDX-3530 取扱説明書 (日本電子株式会社).
- 2) 加藤誠軌 X線回折分析 セラミックス基礎講座 3 (内田老鶴圃, 1990).
- 3) カリテイ X線回折要論 (松村源太郎 訳) (アグネ, 1980).
- 4) J.E.Schirber and B.Morosin, Phys. Rev., B12 (1975) 117.
- 5) E.F.Skelton et al., Phys. Rev. B, 58 (1998) 14775.



## 第5章 考察

### 5.1 はじめに

電気分解により金属中に水素同位体を吸蔵させたときの機構を解明するために水素吸蔵モデルに基づき解析することにする。通常の水素吸蔵過程は複雑な反応であると考えられるが、本研究ではモデルを簡素化し、最も重要な輸送・反応過程について注目し解析を行うことにした。水素脱離過程については、これら輸送・反応過程を支配する拡散係数や水素溶解熱（水素化物生成熱）と比較検討を行い、さらにX線回折測定や光学顕微鏡観察の結果を総合的にまとめ、水素吸蔵・脱離過程における水素同位体効果並びに金属元素の影響について考察することとした。

### 5.2 水素吸蔵モデルによる水素同位体分布の考察

#### 5.2.1 水素吸蔵モデル<sup>1)</sup>

水素吸蔵モデルの概略図を図5.1に示す。溶液中の水素イオンは電気分解によって溶液中を移動し、金属表面に吸着する。このときの吸着断面積を $\sigma_{ad}$ とする。吸着した水素イオンは電気分解により金属陰極から電子を受け取り水素原子に還元される。吸着した水素原子はそのまま金属中に吸蔵されるものと、他の水素原子と再結合して水素分子（ガス）となり系外に放出されるものに分けることができ、吸蔵過程と再結合過程の二つの過程に分けることができる。ここで吸着した水素イオンはすべて水素原子に還元され、上の二つの過程のどちらかの過程をとるものと仮定する。この時の吸蔵転換係数を $\xi_{ab}$ 、再結合定数を $K$ とする。この場合、単位時間あたりの吸蔵水素変化量 $dn_{ab}/dt$ は水素と重水素の場合でそれぞれ(5.1)式と(5.2)式のように表すことができる。

$$\frac{dn_{ab}^H}{dt} = \xi_{ab}^H n_{ad}^H \quad (5.1)$$

$$\frac{dn_{ab}^D}{dt} = \xi_{ab}^D n_{ad}^D \quad (5.2)$$

吸蔵量はこれらを時間積分することによって求めることができる。



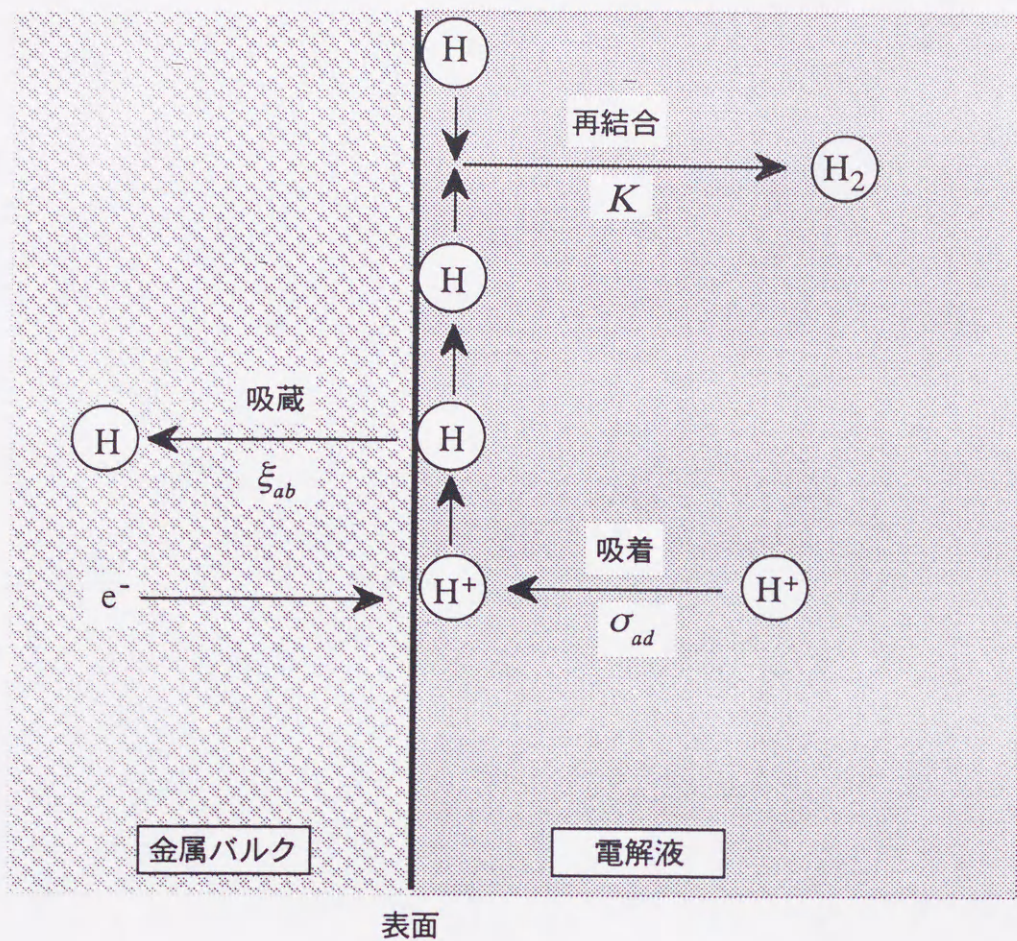


図5.1 水素吸蔵モデル

### 5.2.2 質量平衡方程式<sup>1-8)</sup>

水素または重水素の単独電気分解において、金属試料表面での水素吸着量に注目すると単位時間あたりの吸着量変化は、(5.3)式と(5.4)式のように表される。

$$\frac{dn_{ad}^H}{dt} = \phi_H \cdot n_e \sigma_{ad}^H - \xi_{ab}^H n_{ad}^H - 2K^{HH} (n_{ad}^H)^2 \quad (5.3)$$

$$\frac{dn_{ad}^D}{dt} = \phi_D \cdot n_e \sigma_{ad}^D - \xi_{ab}^D n_{ad}^D - 2K^{DD} (n_{ad}^D)^2 \quad (5.4)$$

それぞれ右辺第1項は吸着項、第2項は吸蔵項、第3項は再結合項を示している。 $n_e$ は



電荷を示している。ここで系に準平衡状態； $dn_{ad}^H/dt = 0$ 、 $dn_{ad}^D/dt = 0$ を要請すると、(5.3)式と(5.4)式から吸着量を求めることができる。これまでに吸蔵初期過程における電流密度における吸蔵速度は200mA/cm<sup>2</sup>を越えると電流密度に依存せず一定であり、吸蔵速度には明瞭な水素同位体効果はないことが明らかになっている<sup>9,10</sup>。これらより $n_e\sigma_{ad}^H$ と $n_e\sigma_{ad}^D$ を1と規格化することは妥当であり、(5.3)式と(5.4)式から二項近似を用いてそれぞれ(5.5)式と(5.6)式を導出できる。

$$n_{ad}^H = \frac{-\xi_{ab}^H + \sqrt{(\xi_{ab}^H)^2 + 8K^{HH}\phi_{H^*}}}{4K^{HH}} \cong \frac{\phi_{H^*}}{\xi_{ab}^H} \left( 1 - \frac{4K^{HH}\phi_{H^*}}{(\xi_{ab}^H)^2} \right) \quad (5.5)$$

$$n_{ad}^D = \frac{-\xi_{ab}^D + \sqrt{(\xi_{ab}^D)^2 + 8K^{DD}\phi_{D^*}}}{4K^{DD}} \cong \frac{\phi_{D^*}}{\xi_{ab}^D} \left( 1 - \frac{4K^{DD}\phi_{D^*}}{(\xi_{ab}^D)^2} \right) \quad (5.6)$$

このモデルにおいて、再結合過程は吸着過程に続く過程であるので再結合定数 $K$ はイオンのフラックスの逆数の平方、 $1/\phi^2$ に依存することになる。再結合定数が小さい場合、つまり、(5.5)式と(5.6)式の近似解における第2項が1に比べて無視できる場合には吸着水素量 $n_{ad}^H$ と $n_{ad}^D$ はそれぞれ $\phi_{H^*}/\xi_{ab}^H$ または $\phi_{D^*}/\xi_{ab}^D$ となり、吸着水素量は吸蔵転換係数に依存することになる。一方、再結合定数が水素吸蔵率に影響する場合は吸着水素量は(5.3)式と(5.4)式よりそれぞれ $\sqrt{\phi_{H^*}/2K^{HH}}$ と $\sqrt{\phi_{D^*}/2K^{DD}}$ と与えられる。

一方、水素と重水素の同時電気分解の場合は、単位時間あたりの水素と重水素の吸着量変化は単独電気分解の場合と同様に考えることができるが、再放出過程に水素ガス(H<sub>2</sub>)と重水素ガス(D<sub>2</sub>)以外にHDガスとして系外に放出される再放出項を加える必要があるので、(5.7)式と(5.8)式のように表すことができる。

$$\frac{dn_{ad}^H}{dt} = \phi_{H^*}n_e\sigma_{ad}^H - \xi_{ab}^H n_{ad}^H - 2K^{HH}(n_{ad}^H)^2 - K^{HD}n_{ad}^H n_{ad}^D \quad (5.7)$$

$$\frac{dn_{ad}^D}{dt} = \phi_{D^*}n_e\sigma_{ad}^D - \xi_{ab}^D n_{ad}^D - 2K^{DD}(n_{ad}^D)^2 - K^{HD}n_{ad}^H n_{ad}^D \quad (5.8)$$

右辺第4項がHDガス再結合項を示している。この時の準平衡状態における解は単独電



気分解の時と同様に二項近似を用いることにより、(5.9) 式と(5.10)式と表現できる。

$$n_{ad}^H = \frac{-(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H) + \sqrt{(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H)^2 + 8K^{HH} \phi_{H^*}}}{4K^{HH}} \quad (5.9)$$

$$\cong \frac{\phi_{H^*}}{\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H} \left( 1 - \frac{4K^{HH} \phi_{H^*}}{(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H)^2} \right)$$

$$n_{ad}^D = \frac{-(\xi_{ab}^D + K^{HD} n_{ad}^D) + \sqrt{(\xi_{ab}^D + K^{HD} n_{ad}^D)^2 + 8K^{DD} \phi_{H^*}}}{4K^{DD}} \quad (5.10)$$

$$\cong \frac{\phi_{H^*}}{\xi_{ab}^D + K^{HD} n_{ad}^D} \left( 1 - \frac{4K^{DD} \phi_{H^*}}{(\xi_{ab}^D + K^{HD} n_{ad}^D)^2} \right)$$

単独電気分解と同様に右辺第2項が1と比べて十分に小さい場合、つまり、 $K^{DD}$ 、 $K^{HH}$  が非常に小さい場合、吸着水素量は  $\phi_{H^*}/\xi_{ab}^H$  または  $\phi_{D^*}/\xi_{ab}^D$  となり、吸着量は吸蔵転換係数に依存することになる。一方、吸着水素量が吸蔵転換係数に依存する場合は、(5.9) 式と(5.10)式に  $n_{ad}^H$  と  $n_{ad}^D$  の生成項が含まれるため、厳密解を得ることが困難である。その為、(5.7)式と(5.8)式から近似解を求めることにする。(5.7)式と(5.8)式において吸蔵項が非常に小さいとすると、(5.7)式と(5.8)式は近似的にそれぞれ(5.11)式と(5.12)式のように表される。

$$\frac{dn_{ad}^H}{dt} = \phi_{H^*} n_e \sigma_{ad}^H - 2K^{HH} (n_{ad}^H)^2 - K^{HD} n_{ad}^H n_{ad}^D \quad (5.11)$$

$$\frac{dn_{ad}^D}{dt} = \phi_{D^*} n_e \sigma_{ad}^D - 2K^{DD} (n_{ad}^D)^2 - K^{HD} n_{ad}^H n_{ad}^D \quad (5.12)$$

準平衡状態の時、これらの解はそれぞれ(5.13)式と(5.14)式のようにになる。

$$(n_{ad}^H)^2 = \frac{8\phi_{H^*} + (\phi_{D^*} - \phi_{H^*})A + \sqrt{\{8\phi_{H^*} + (\phi_{D^*} - \phi_{H^*})A\}^2 - 16\phi_{H^*}^2(4-A)}}{4K^{HH}(4-A)} \quad (5.13)$$



$$(n_{ad}^D)^2 = \frac{8\phi_{D^+} + (\phi_{H^+} - \phi_{D^+})A + \sqrt{\{8\phi_{D^+} + (\phi_{H^+} - \phi_{D^+})A\}^2 - 16\phi_{D^+}^2(4-A)}}{4K^{DD}(4-A)} \quad (5.14)$$

ここで  $A = K^{HD^2} / K^{HH} K^{DD}$  であり、再結合定数の比を表している。これらより質量平衡式を解き、 $H_2O + D_2O$  の同時電気分解における吸着水素量を求めることにより吸蔵水素同位体比を求めることができる。

### 5.2.3 Pd と Nb における電気分解吸蔵過程

第3章で述べたように単独電気分解におけるニオブとパラジウムの水素吸蔵率はそれぞれ1.8、0.7と絶対量は異なるが、同じ金属試料における水素、重水素で比較してみると、ニオブもパラジウムもともにほぼ同じ吸蔵率を示している。これは単独電気分解で電流密度が等しい場合、水素同位体のフラックス比  $\phi_{D^+} / \phi_{H^+}$  は1になると考えられ、ニオブとパラジウムの水素同位体比から(5.5)式と(5.6)式での右辺括弧内の第2項を無視した結果であると考えることができる。この際、吸着水素量、 $\phi / \xi_{ab}$  はイオンのフラックスと吸蔵転換係数によって決定されることになる。この場合、吸蔵水素同位体比は水素同位体イオンのフラックスの比として表すことができる。一方、同時電気分解におけるニオブとパラジウムの吸蔵水素同位体比は図3.13と図3.15からそれぞれ0.17と0.10である。この結果はSIMS測定における水素同位体比ともよく一致した。ニオブとパラジウムの水素同位体比が表面へのイオンフラックスの比に大きく依存するとすると同時電気分解におけるイオンフラックスの比D/Hは約0.1になると考えられる。この結果は  $H_2O$  と  $D_2O$  のイオン化の割合 ( $k^D/k^H = 0.11$ ) (図5.2)<sup>11)</sup> や金属表面での解離定数の比 ( $k^D/k^H = 0.13$ )<sup>12,13)</sup> とよく一致することがわかる。以上の定量的検討の結果、吸蔵水素同位体比は水素同位体イオンのフラックス比  $\phi_{D^+} / \phi_{H^+}$  に大きく影響を受けることが明らかとなった<sup>14,15)</sup>。

### 5.2.4 Ti, Zr と V における電気分解吸蔵過程



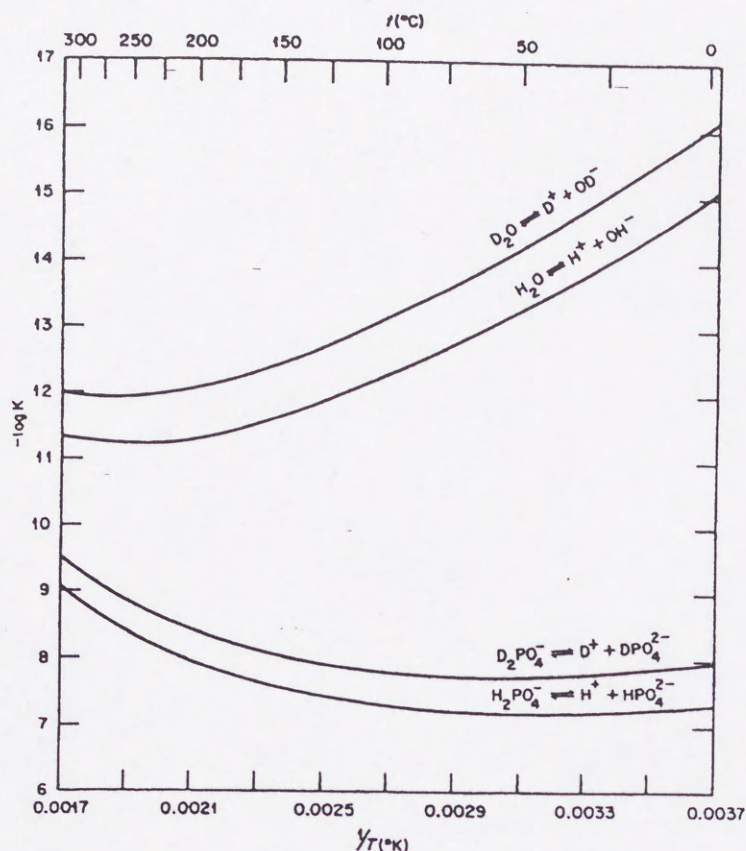


図5.2 軽水、重水におけるイオン化率変化<sup>11)</sup>

単独電気分解におけるチタン、ジルコニウムとバナジウムの水素同位体比はそれぞれ 0.66、0.68 と 0.33 となった。これらは単独電気分解で水素同位体効果が発現していると考えられ、吸着水素量が吸蔵過程と再結合過程の競合過程によって支配されていると思われるが、この場合では吸着水素量は再結合過程に支配されると考えられる。

この場合、単独電気分解において水素同位体比は(5.15)式のように表すことができる。

$$\frac{n_D}{n_H} = \frac{\xi_{ab}^D \times \sqrt{\phi_{D^+} / 2K^{DD}}}{\xi_{ab}^H \times \sqrt{\phi_{H^+} / 2K^{HH}}} \quad (5.15)$$

単独電気分解では、電流密度が同じ場合、イオンのフラックスは同じであるので、 $\phi_{H^+} = \phi_{D^+} = \phi$  とすると水素同位体比は吸蔵転換係数と再結合定数の比、



$(\xi_{ab}^D/\xi_{ab}^H)(\sqrt{K^{HH}/K^{DD}})$  となり、測定結果より 0.66 となる。

一方、同時電気分解では(5.13)式と(5.14)式を用い、イオンのフラックスと再結合定数の比をそれぞれ、 $\phi = \phi_{D^+} = 10\phi_{H^+}$ 、 $A = K^{HD^2}/K^{DD}K^{HH} = 1$  とすると(5.16)式と(5.17)式が得られる。

$$n_{ad}^H = 3.3 \times \sqrt{\frac{\phi}{K^{HH}}} \quad (5.16)$$

$$n_{ad}^D = 1.6 \times \sqrt{\frac{\phi}{K^{DD}}} \quad (5.17)$$

チタンでは、これらを用いると、(5.18)式のように表される。

$$\frac{n_{ab}^D}{n_{ab}^H} = \frac{\xi_{ab}^D}{\xi_{ab}^H} \times \frac{1.6 \times \sqrt{\frac{\phi}{K^{DD}}}}{3.3 \times \sqrt{\frac{\phi}{K^{HH}}}} = \frac{1.6}{3.3} \left( \frac{\xi_{ab}^D}{\xi_{ab}^H} \right) \left( \sqrt{\frac{K^{HH}}{K^{DD}}} \right) \quad (5.18)$$

ここで、吸蔵転換係数と再結合定数の比  $(\xi_{ab}^D/\xi_{ab}^H)(\sqrt{K^{HH}/K^{DD}})$  に、単独電気分解の結果から得られた値 (0.66) を代入することにより同時電気分解における水素同位体比を決定することができ、チタンの場合は 0.32 と求まる。同様にジルコニウムとバナジウムについても検討すると、同時電気分解における水素同位体比はそれぞれ 0.33 と 0.16 と決定することができた。チタンとジルコニウムでは同時電気分解における水素同位体比は、計算値とほぼ一致しているが、バナジウムでは反跳粒子検出法における測定値と比較して計算値は約 1/2 となった。これは本解析では準平衡状態での水素吸蔵率変化として吸蔵項だけを考慮したためであると考えられる。通常は吸蔵項と脱離項の差としてこれらの単位時間あたりの水素吸蔵変化量を取り扱う必要がある。この場合、水素吸蔵量は吸蔵転換係数と脱離転換係数の比に依存することになる。本研究ではこの脱離転換係数を決めることはできない。通常は等温加熱実験などから評価する必要があると考えられる。チタン、ジルコニウムやパラジウムに比べて、バナジウムやニオブではこの脱離転換係数の寄与が大きいため、本研究で得られた結果とモデル計算



値に差が生じたものだと考えられる。

### 5.3 水素同位体吸蔵過程における同位体効果

前節において、これまで水素吸蔵モデルに基づいて質量平衡方程式を解くことにより水素吸蔵過程における同位体効果発現機構について検討してきた。表 5.1 に反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法を用いた水素同位体比測定の結果と質量平衡方程式から求めた計算値をまとめた。これまでに述べたようにチタン、ジルコニウムとバナジウムについては吸蔵過程と再結合過程の競合過程として求めたものである。一方、ニオブとパラジウムは吸蔵過程がイオンフラックスに依存するとして求めたものである。これらの各試料における吸蔵過程と水素同位体比を決定する支配過程について図 5.3 にまとめた。

チタンの計算値は ERDA、SIMS の測定値のほぼ中間値をとっており、計算値とほぼ一致していると考えられる。また、ジルコニウムの計算値は、SIMS の測定値とよく一致しているが、ERDA の測定値よりは低めに見積もられている。これらは計算値が試料内部における相変化について全く考慮していない為であると考えられる。一方、バナジウムでは水素吸蔵項だけを考慮し脱離項を考慮していないために差異が生じたと考えられる。バナジウムにおける ERDA と SIMS の結果の差異は水素化物形成に伴う状態図の差によるものと考えられる。バナジウムは、ニオブと異なり母相と格子整合のある水素化物相が生じ、その際に転位がほとんど発生しないため析出・再固溶がほとんど可逆的な過程として容易に起こる<sup>16)</sup>。この場合、試料表面と試料内部で同位体比に大きな違いが生じることは期待できない。しかし、図 5.4 に示した状態図<sup>17)</sup>からこの違いについて考えてみると、試料表面では水素は  $\beta$  相を、重水素は  $\alpha + \beta$  相を形成していると考えられるが、試料内部では水素の吸蔵率が変わらないとすると水素が  $\beta$  相を形成しているのに対して、重水素は  $\alpha$  相だけを形成し、 $\beta$  相の形成が遅いものと考えられる。本研究ではこの違いについては実験的に検証していないが、これらの為、試料内部では試料表面に比べて水素同位体比が小さく見積もられたと考えられる。

ニオブ、パラジウムでは吸蔵同位体比はイオンのフラックスの大きさでほぼ依存し

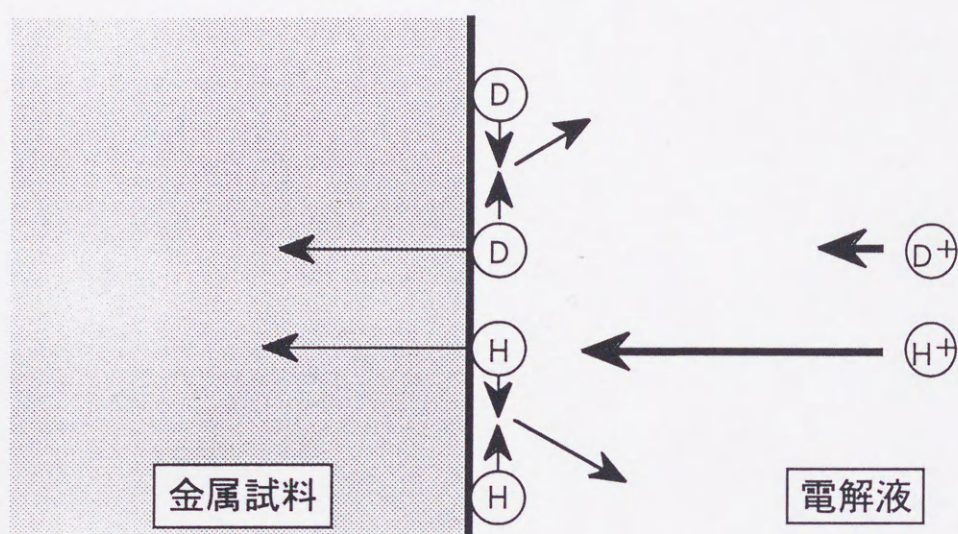


表5.1 ERDA,SIMSにおける水素同位体吸蔵測定結果

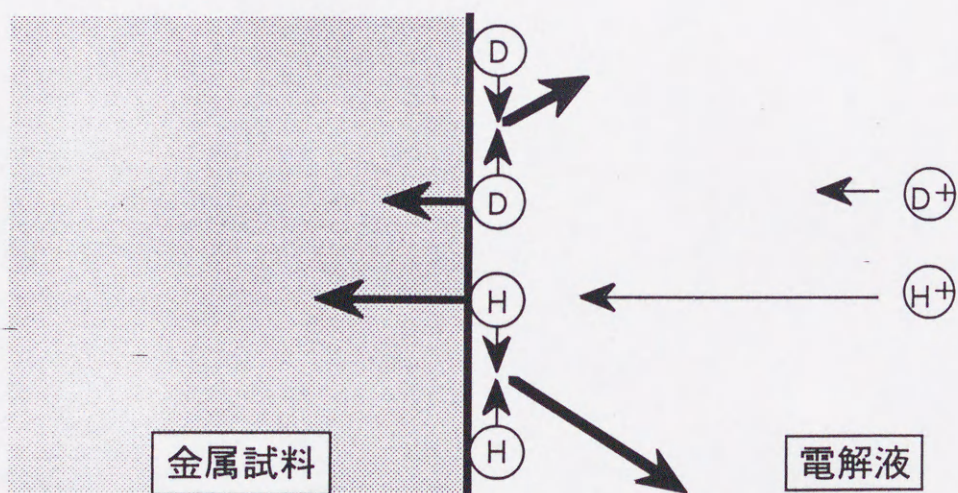
	Ti	Zr	V	Nb	Ni	Pd
ERDA測定						
単独電気分解						
H / Me	1.00	2.50	0.60	1.80	< 0.02	0.70
D / Me	0.66	1.70	0.20	1.70	< 0.01	0.70
D / H	0.66	0.68	0.33	0.94	-----	1.00
同時電気分解						
(H+D) / Me	1.00	1.60	0.70	1.40	-----	0.77
H / Me	0.70	1.05	0.50	1.20	< 0.02	0.70
D / Me	0.30	0.55	0.20	0.20	< 0.01	0.07
D / H	0.43	0.52	0.40	0.17	-----	0.10
SIMS測定						
同時電気分解						
D / H	0.20	0.35	0.11	0.15	0.05	0.15
計算値						
同時電気分解						
D / H	0.32	0.33	0.16	0.11	-----	0.11



- ← : 反応過程  
 ← : 同位体効果発現に大きく寄与する過程



(a)Nb, Pd試料



(a)Ti, Zr, V試料

図5.3 各試料における吸蔵機構と律速過程



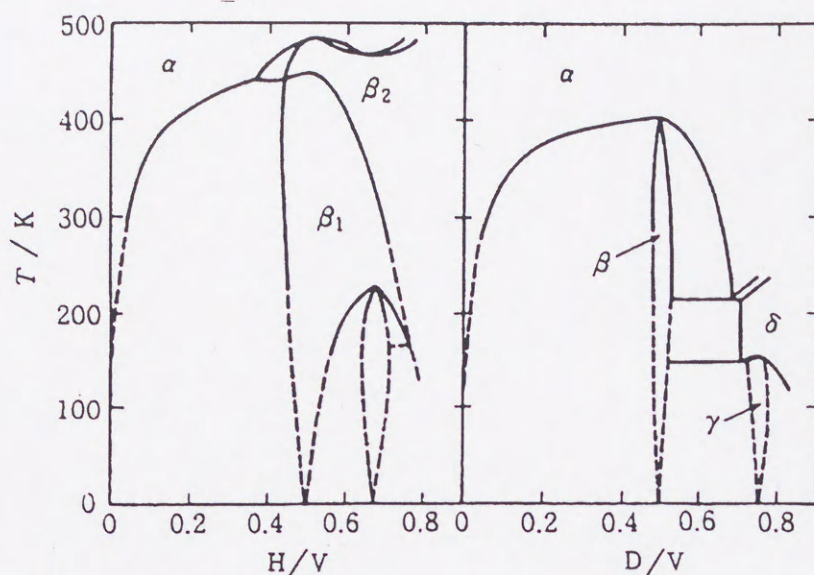


図5.4 V-H, D系における相図<sup>17)</sup>

て決定されると考えられる。これは水素吸蔵過程では、金属表面で吸着した水素原子はそのまま直ちに吸蔵されることを示しており、水素原子どうしが再結合して外部に放出される効果は非常に小さい。

これらから水素吸蔵過程における同位体効果は試料表面での反応過程が大きく影響するものと推定される。

#### 5.4 水素同位体脱離過程における同位体効果

金属試料からの水素の脱離過程について検討する。水素脱離のメカニズムについて考えてみる。金属中へ電気分解法により水素同位体を吸蔵させると、水素は金属中に固溶し、高濃度になるにつれて水素化物を形成する。等時加熱実験において、金属試料中に吸蔵された水素の脱離プロセスは図 5.5 に示すように水素吸蔵サイトからの解離過程、金属中の水素の拡散過程（表面への拡散）と表面での再結合過程の 3 過程に分類される。この時、吸蔵した水素が脱離するまでに使うエネルギーの内訳は、解離の活性化エネルギー、拡散の活性化エネルギー、表面偏析の活性化エネルギーと脱離（再結合）の活性化エネルギーである。通常、拡散の活性化エネルギーは、解離の活性



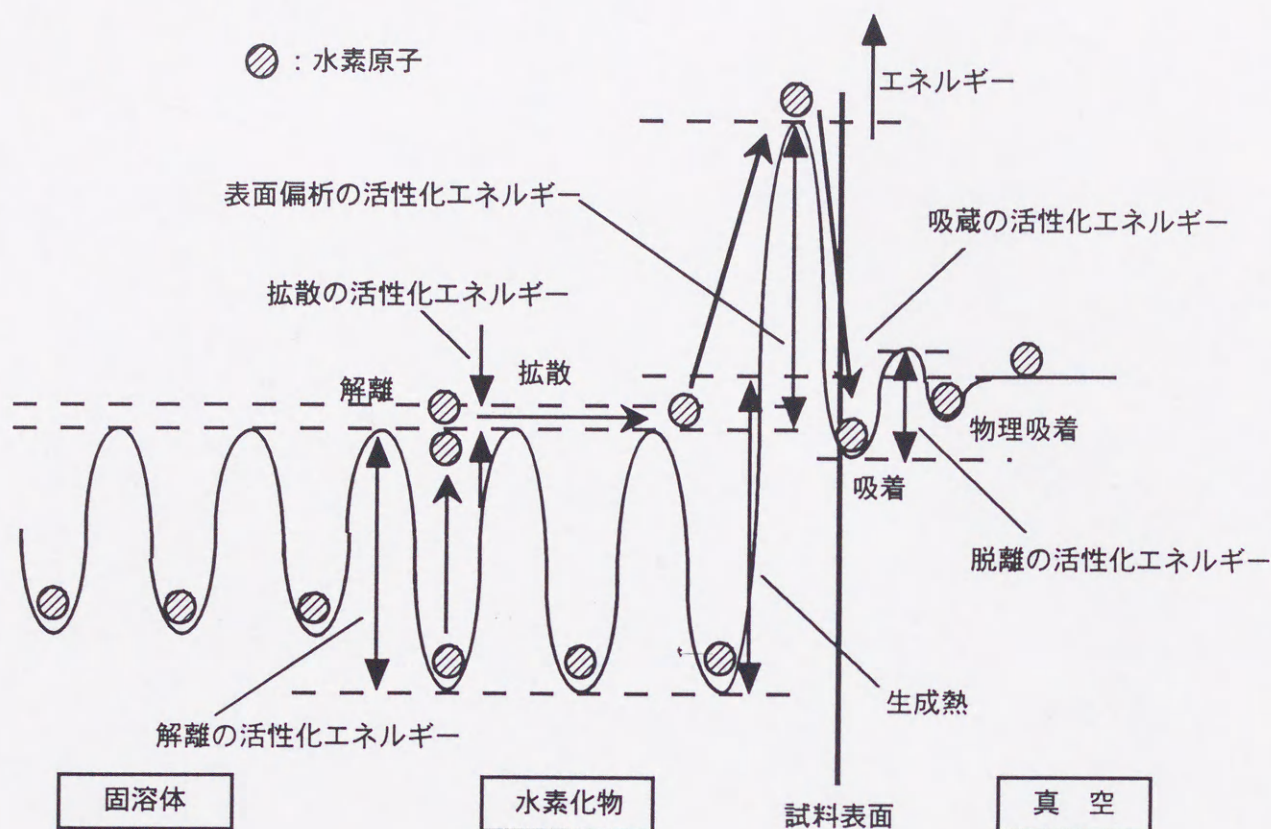


図5.5 金属中の水素原子に対するポテンシャルエネルギー図

化エネルギーや表面偏析の活性化エネルギーと比較して非常に小さい。さらに、真空中での脱離は非常に速く、表面での脱離の活性化エネルギーも解離の活性化エネルギー、表面偏析の活性化エネルギーと比べて小さいと考えられる。従って、解離の活性化エネルギーと表面偏析の活性化エネルギーの和よりも大きなエネルギーを与えることによって金属中から水素が脱離すると考えることができ、これらにより脱離温度は決定されると考えることができる。つまり、水素化物の解離過程と試料内部から試料表面へ放出される過程（脱離における活性化過程）によって脱離温度が決定されるものと思われる。金属中の水素溶解熱（水素化物生成熱）を図 5.6 に示した<sup>18)</sup>。表面偏析の活性化エネルギーが小さい場合、脱離温度は解離の活性化エネルギーに依存するものと考えられる。この場合、脱離温度は水素溶解熱（水素化物生成熱）に大きく依存すると考えられる。表 3.1 に示した本研究での測定結果ではチタン、ジルコニウムの脱離温度がバナジウム、ニオブの脱離温度と同じかわずかに高温になっており、



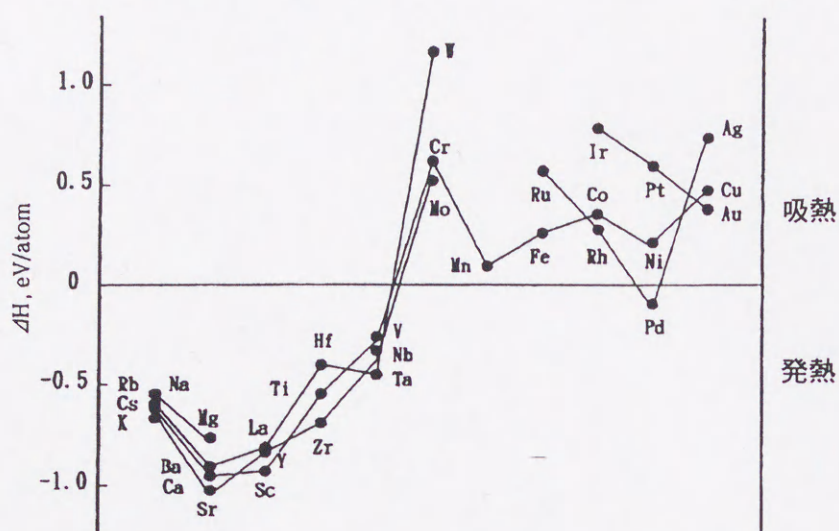


図5.6 金属中の水素溶解熱（水素化物生成熱）<sup>18)</sup>

水素化物生成熱とは異なる結果が得られた。この脱離温度の違いについて考察する。この差は、バナジウムとニオブにおける表面偏析の活性化エネルギーの寄与によるものと考えられる。この場合は、脱離過程は水素化物生成熱の相関とは異なることになる。バナジウムとニオブは電気分解により試料表面の結晶構造が大きく乱れることが本研究における光学顕微鏡観察によって示された。従って試料表面における偏析エネルギーが増加し、脱離温度に影響したものと考えられる。さらに、電気分解による表面でのわずかな酸化物などの影響もあるものと推察される。一方、チタンとジルコニウムの吸蔵量の少なさも影響しているものと考えられる。試料断面のX線回折測定や光学顕微鏡観察の結果からチタン、ジルコニウムでは表面層に水素化物を形成するが、内部には高濃度の水素化物生成を観測することができず、バナジウム、ニオブやパラジウムと違い、絶対水素吸蔵量が小さいものと判断することができる。そのため、脱離温度が見かけ上、低く見積もられてしまうものと考えられる。これらの要因から水素生成熱における相関をそのまま水素脱離過程に適用することはできないものと結論される。

水素脱離過程における水素同位体効果は、重水素の吸蔵量が水素の吸蔵量に比べて



わずかであるため、明確には確認することができなかったが、解離過程において同位体効果が生じるとすると、水素と金属との結合に起因すると考えられるが、通常これらの結合は電子の相互作用が支配的であり、大きな水素同位体効果は期待できないと思われる。

## 5.5 金属元素の影響

吸蔵された水素同位体は金属表面から内部に拡散する。通常これらの拡散は拡散係数<sup>19-21)</sup>によって支配される。拡散係数は温度に依存する係数であり、高温域での水素の拡散係数はよく調べられているが、重水素やトリチウムの室温域の拡散係数の研究は少ない。それぞれの金属における24℃における水素の拡散係数を表5.2にまとめた。チタン、ジルコニウムのデータは高温域の拡散係数から外挿したものである<sup>21)</sup>。水素の平均拡散距離は、拡散係数をD、時間をtとすると $\sqrt{D \times t}$ で表すことができる。電気分解期間を1日(86400秒)としたので、電解期間における水素の拡散平均拡散距離も併せて表5.2に示した。

さらに、Fickの拡散方程式を基にして電解吸蔵における各試料内部の水素吸蔵濃度分布について数値解析した<sup>10,22)</sup>。計算には、

- ・ 拡散はFickの拡散法則に従う
- ・ 拡散は深さ方向の一方向拡散である

表5.2 金属試料中の水素の拡散係数と電解中の拡散距離

試料	拡散係数(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	電解中の拡散距離(mm)
Ti	2.5 × 10 <sup>-13</sup>	0.15
Zr	3 × 10 <sup>-13</sup>	0.16
V	5 × 10 <sup>-9</sup>	20.78
Nb	1 × 10 <sup>-9</sup>	9.3
Ni	1 × 10 <sup>-13</sup>	0.09
Pd	3 × 10 <sup>-11</sup>	1.61



という仮定に基づいて行った。

拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.19)$$

と表される。ここでDは拡散係数、Cは濃度を表している。Clank-Nicholson scheme<sup>22)</sup>の形に変形すると、

$$\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} D \left( \frac{C_{j+1}^{n+1} - 2C_j^{n+1} + C_{j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n}{\Delta x^2} \right) \quad (5.20)$$

と表される。ここでjは試料内の位置、nは電気分解時間を表している。これより、最終式は(5.21)式のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{D}{2\Delta x} C_{j-1}^{n+1} - \left( \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{D}{\Delta x} \right) C_j^{n+1} + \frac{D}{2\Delta x} C_{j+1}^{n+1} \\ = -\frac{D}{2\Delta x} C_{j-1}^n + \left( \frac{D}{\Delta x} - \frac{\Delta x}{\Delta t} \right) C_j^n - \frac{D}{2\Delta x} C_{j+1}^n \end{aligned} \quad (5.21)$$

これを用いて各試料についての深さ方向濃度分布を計算した。濃度は最大値を1と規格化した。拡散係数は表5.2のものを用いた。ここでは次のふたつの場合について計算を行った。

- ・ 拡散係数は低濃度の時のものを用い、相変化による拡散係数が変化しない場合
- ・ 表面に拡散係数を小さくする因子が存在する場合

拡散係数は低濃度の時のものを用い、相変化による拡散係数の変化がない場合について、各試料における計算結果を図5.7から図5.12に示す。チタン、ジルコニウムでは試料表面では高濃度であるが、試料内部では水素濃度は非常に低いことがわかる。バナジウム、ニオブでは電気分解を開始してすぐに試料内部まで高濃度となることがわかる。ニッケルは試料表面でわずかに水素が固溶しているが、試料内部はほとんどゼロに近い。パラジウムは電気分解開始直後は濃度勾配を持つが、電気分解が終了する



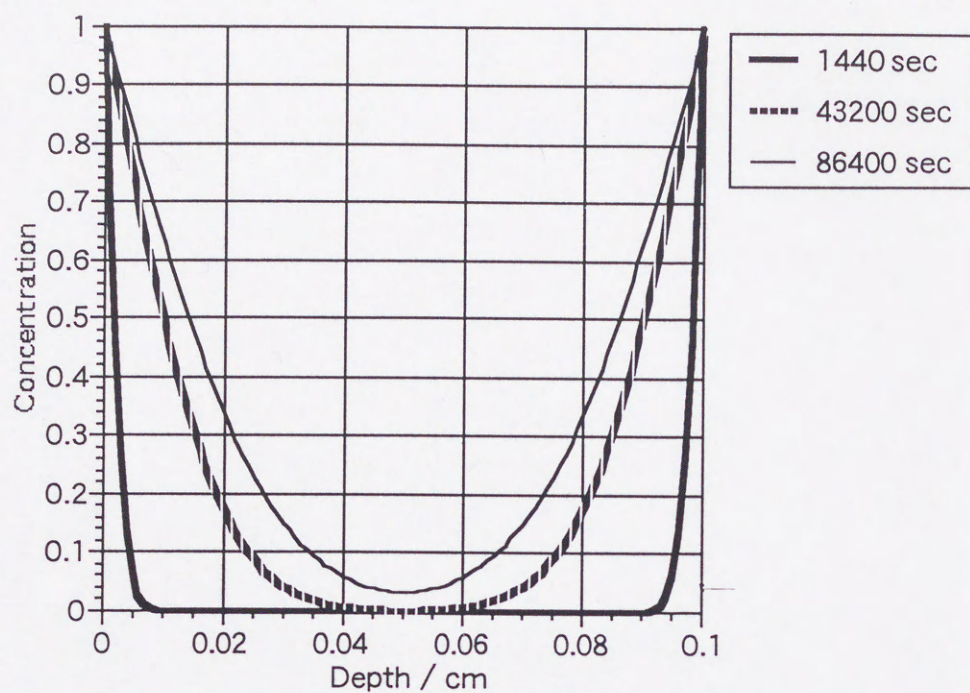


図5.7 Tiにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル

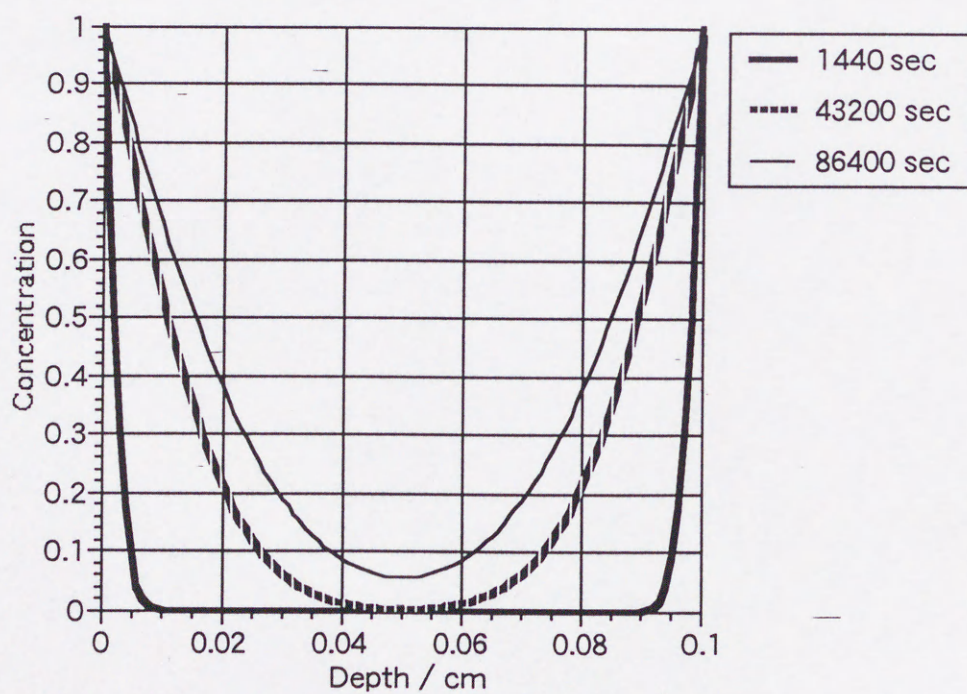


図5.8 Zrにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル



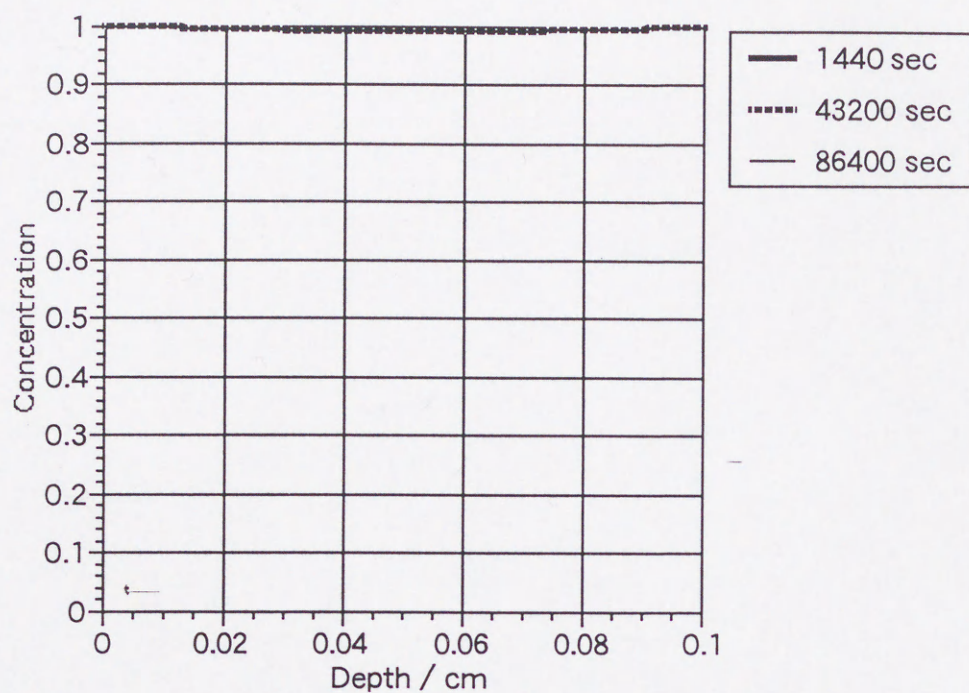


図5.9 Vにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル

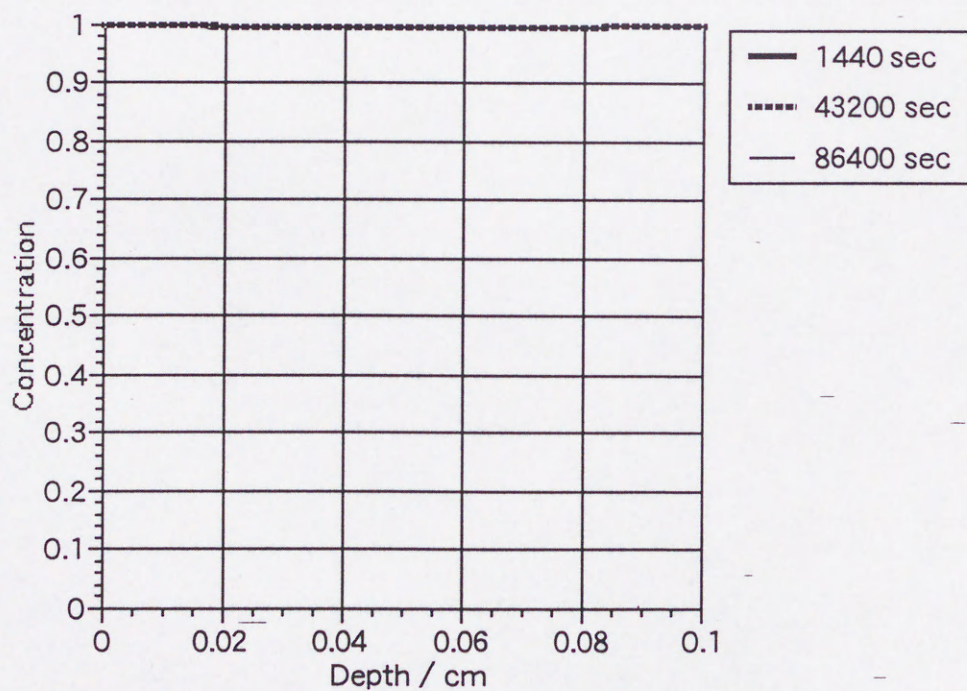


図5.10 Nbにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル



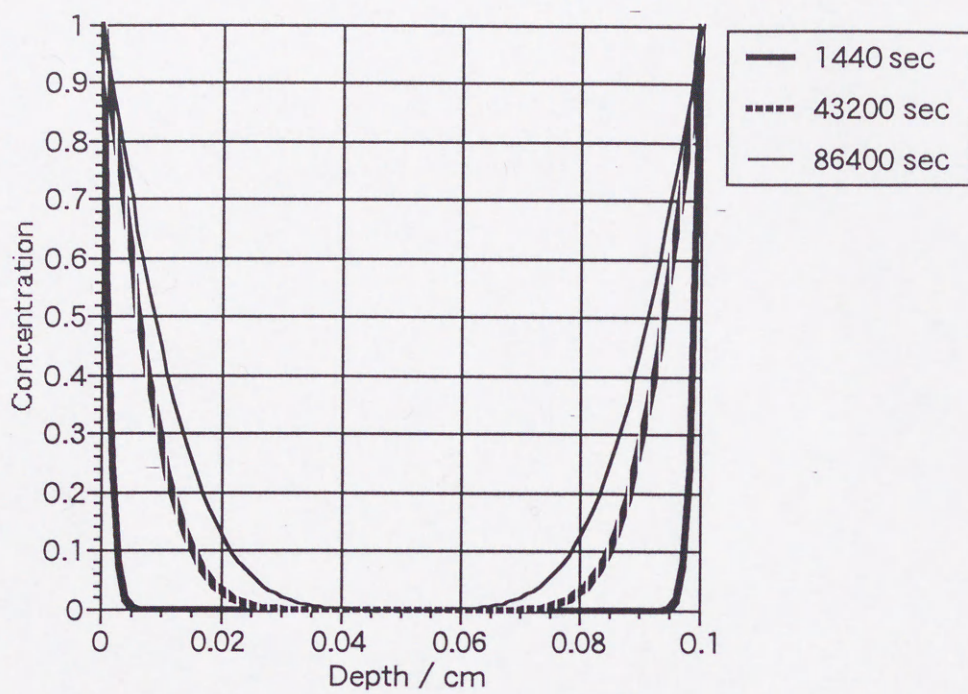


図5.11 Niにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル

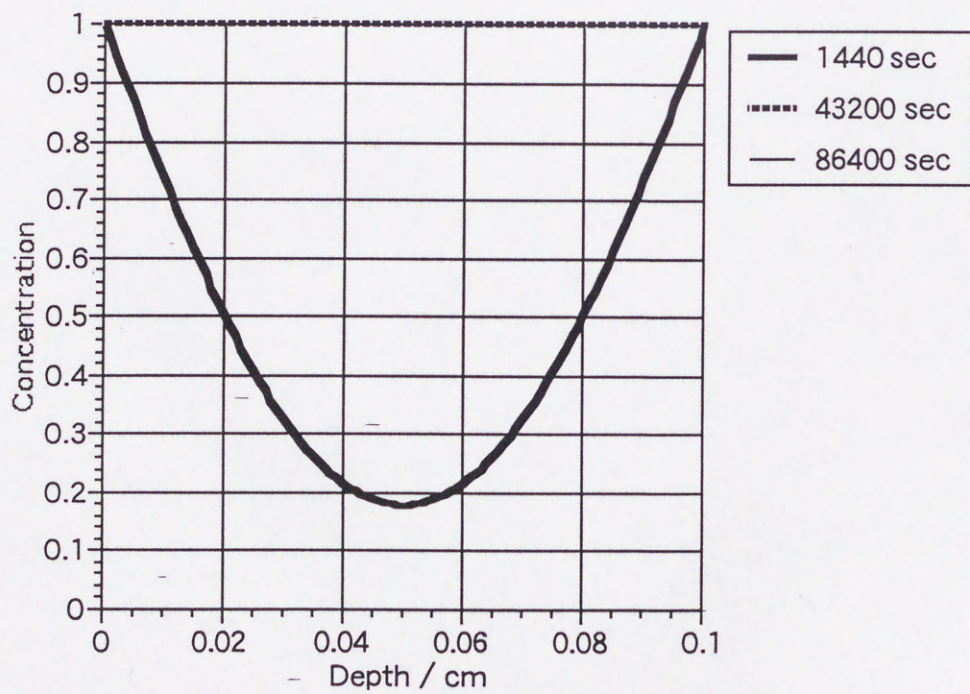


図5.12 Pdにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル



頃には試料内部まで高濃度になっていることが明らかとなった。これらより金属種の違いにより試料内部の水素濃度には大きな違いがあることがわかり、これらが拡散係数に支配されていることがわかる。各試料における重水素の拡散係数は水素のものと大きく変わらないため、深さ方向の水素濃度プロファイルは水素のものとは大きく変化しなかった。また、表面に拡散係数を小さくする因子が存在する場合は、各試料について表面 0.01mm または表面 0.005mm だけ拡散係数が  $1/10$  小さくなったと仮定して計算を行った。ジルコニウム、バナジウムとパラジウムについての結果を図 5.13 から図 5.18 に示す。これらより表面 0.005mm だけ拡散係数が変動しても試料内部の水素濃度プロファイルは大きく変動しないことがわかる。一方、表面 0.01mm だけ拡散係数が変わると初期の水素濃度プロファイルは変動するが、電気分解終了時(86400秒)では水素濃度プロファイルは拡散係数を一定として求めたものと大きく変化しないことが明らかとなった。これらより表面で拡散係数が変化しても内部への水素の拡散が

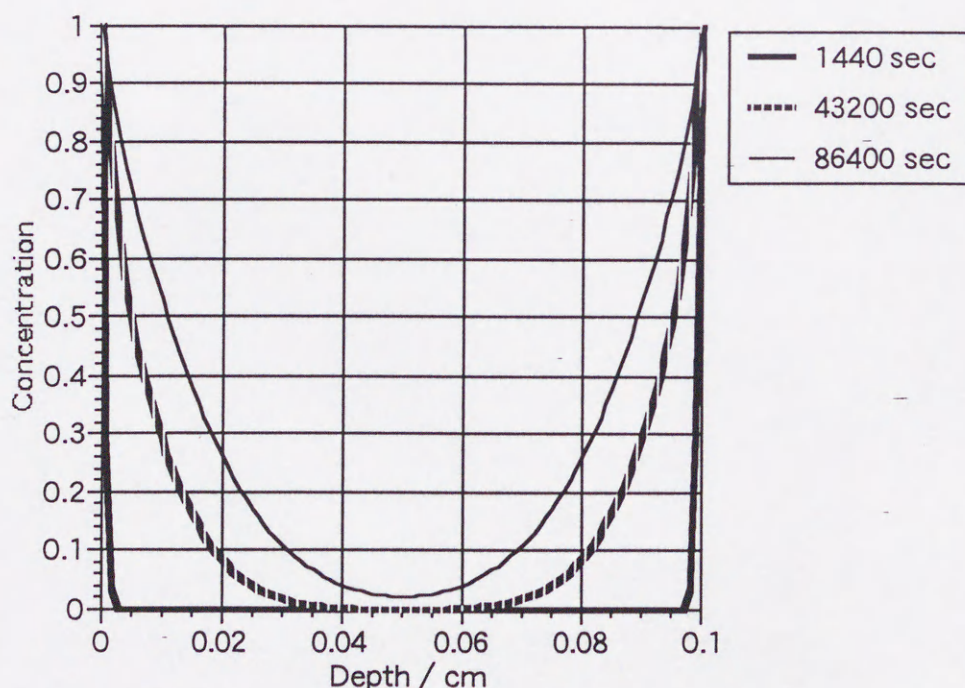


図5.13 Zrにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.005mmだけ拡散係数が $1/10$ 小さい場合)



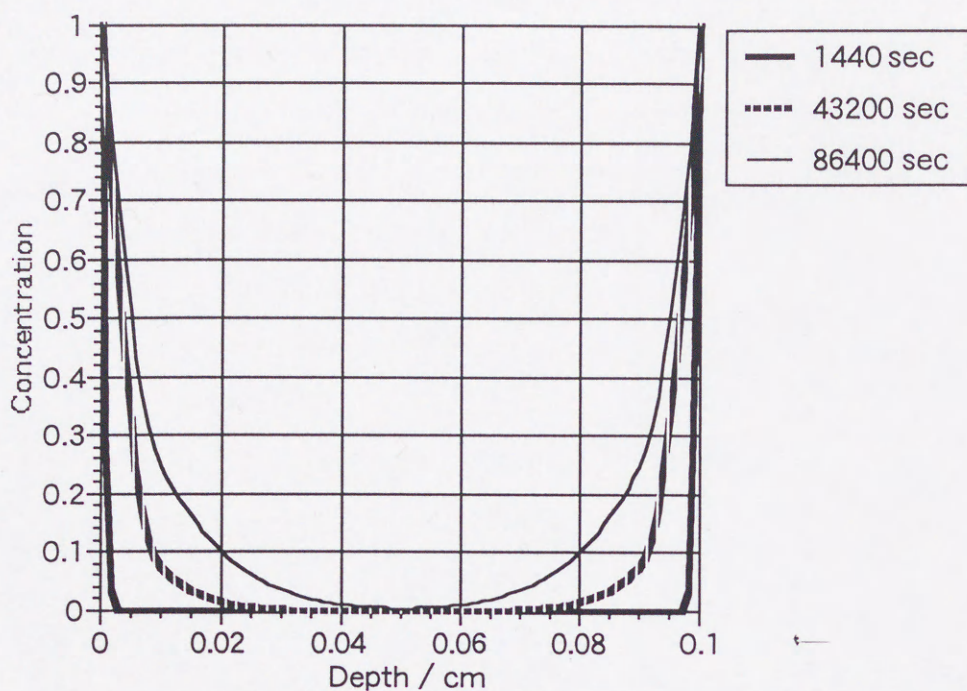


図5.14 Zrにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.01mmだけ拡散係数が1/10小さい場合)

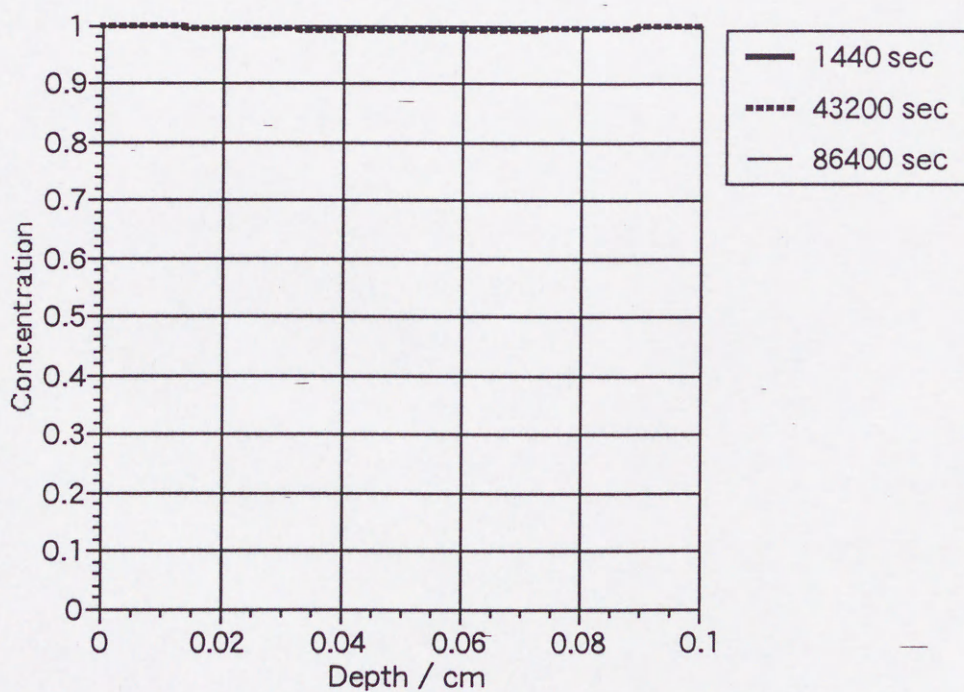


図5.15 Vにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.005mmだけ拡散係数が1/10小さい場合)



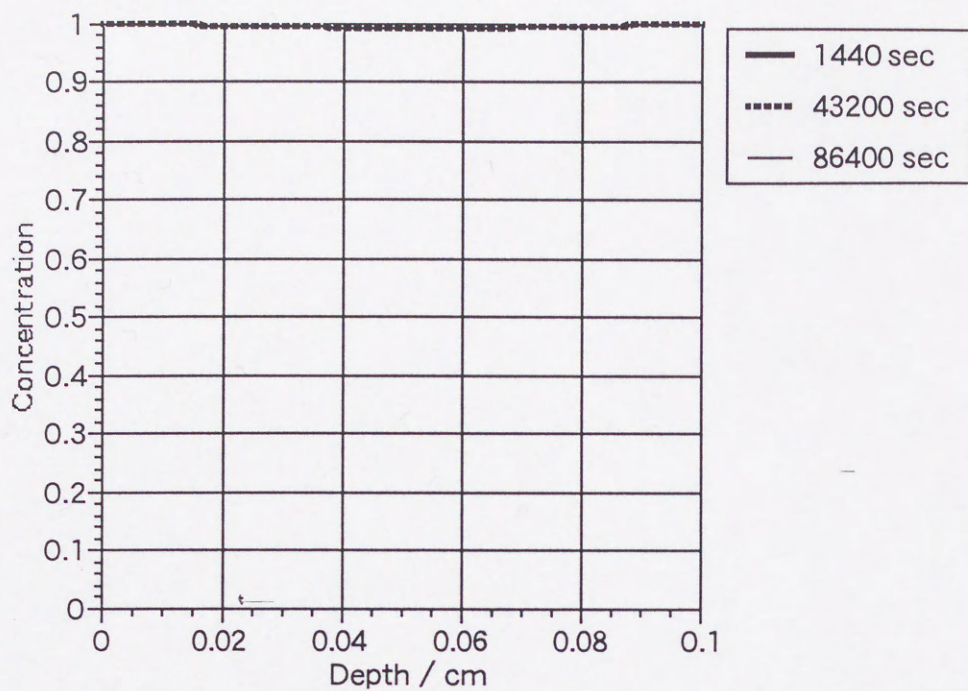


図5.16 Vにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.01mmだけ拡散係数が1/10小さい場合)

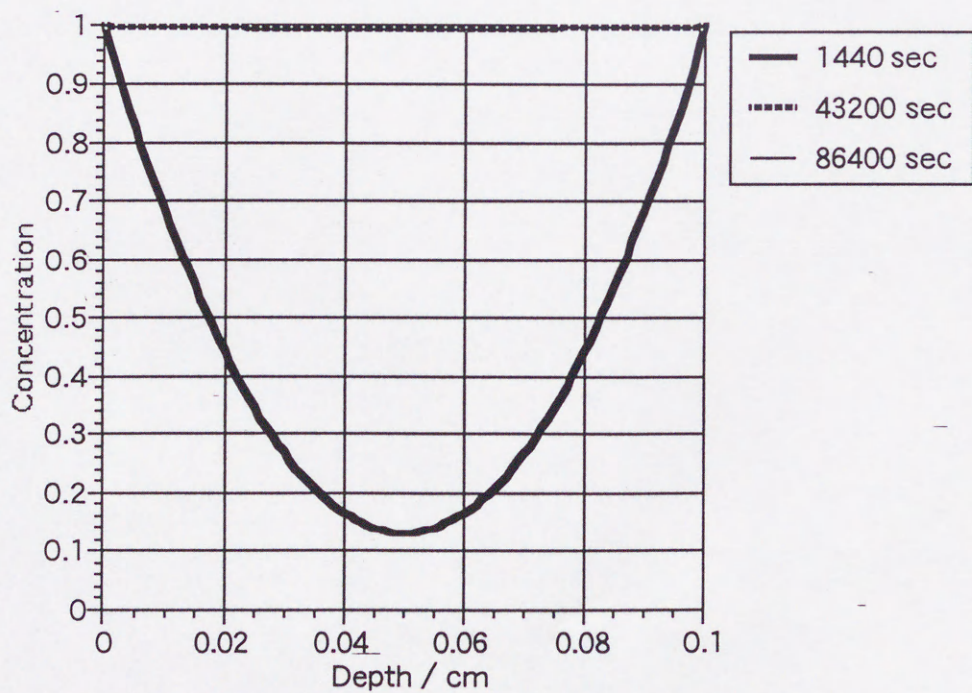


図5.17 Pdにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.005mmだけ拡散係数が1/10小さい場合)



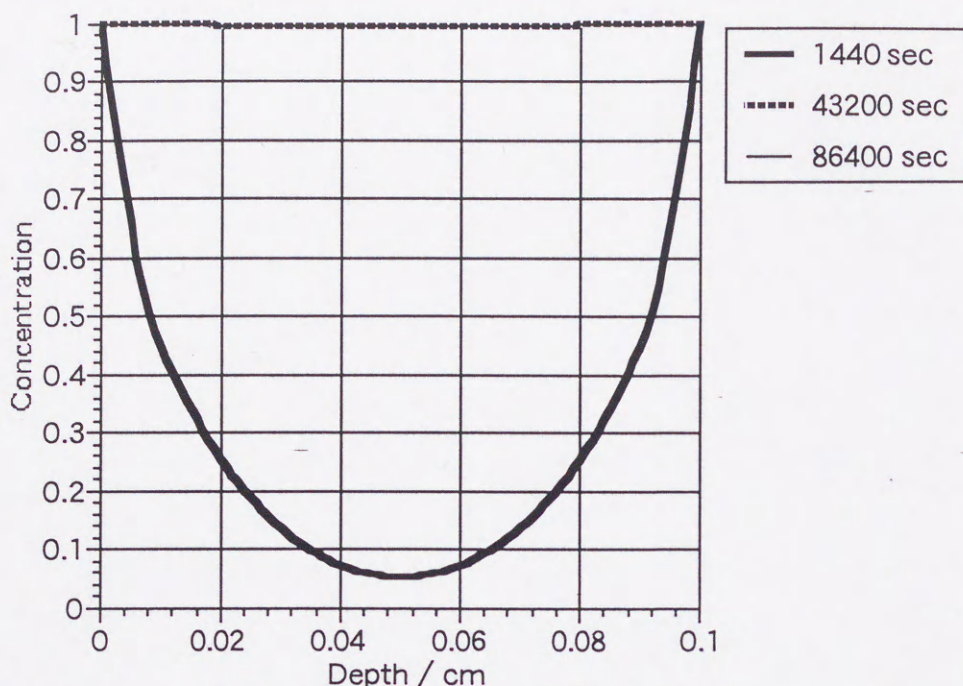


図5.18 Pdにおける電解吸蔵による試料内の水素濃度プロファイル  
(表面0.01mmだけ拡散係数が1/10小さい場合)

遅くなるだけであり、プロファイルに大きな変動はないことが明らかになった。これらをもとに各試料について検討する。

hcp 金属の拡散係数は  $10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  程度であり bcc 金属の値よりも 4 桁程小さく、パラジウムよりも 2 桁ほど小さい。しかしパラジウムと同じ fcc 金属であるニッケルよりも 2.5 ～ 5 倍程早いことが分かる。これはサイト間遷移の行列要素  $J$  の大小によって決まるとされている<sup>23-25)</sup>。bcc 格子中の水素原子に対するポテンシャルは T サイト間が比較的浅い谷でつながっていて、波動関数はその方向に張り出しているが、fcc 格子中のポテンシャルは O サイト、T サイトにかなり深い孤立した谷が存在し、波動関数がある中に閉じ込められている。また隣り合うサイト間の距離もかなり長く、bcc 金属中の T サイト間距離が約 0.1 ～ 0.15 nm 程度であるのに対してパラジウム中の O サイト間距離は 0.27 nm であるので fcc 格子中の O サイトの基底状態間の  $J$  の値は bcc 格子中の T サイト間に比べて数桁も小さくなると考えられている<sup>23-27)</sup>。これらは hcp 金属にも適用でき、hcp 金属ではさらに拡散係数が小さくなる。そのため、電気分解により吸蔵された



水素同位体の拡散距離は、金属種によって大きく異なる。従って、bcc金属種のパナジウム、ニオブでは試料の厚さ1mmに対して9～21倍の拡散距離となり、電気分解によって試料内にはほぼ均一に水素が吸蔵されたと考えられる。これはPd試料でも同様であると考えられる。

チタン、ジルコニウムでは、平均拡散距離が0.15mm程度であり、図5.7と図5.8より、試料厚0.8mmに対して表面近傍では十分な水素化物を形成するが、内部に向かうに従って水素化物をあまり形成しなくなると考えられる。これらの結果は、試料断面の光学顕微鏡観察からも理解できる。チタンやジルコニウムでは表面近傍で相変化が見られ、相図(図1.5、図1.6)を考慮するとそれぞれチタンでは $\delta$ 相、Zr試料では $\delta$ 相や $\epsilon$ 相が表面に形成されていると考えるのが妥当である。さらに微小領域X線回折で明らかとなったように試料内部では低濃度の $\alpha$ または $\beta$ 相( $\alpha + \beta$ 相)を形成しているものと考えられ、拡散係数を考慮した計算結果とほぼ一致する。

次にパナジウム、ニオブでは、図5.9と図5.10の拡散モデルによる数値解析と図1.7と図1.8の相図よりすべて $\beta$ 相または $\alpha + \beta$ 相を形成しているものと考えられる。特に表面で試料の脆化が顕著であり、表面層ではさらに高濃度の水素化物を形成しているものと推測される。試料断面のX線回折のスペクトルは電解終了後の表面のX線回折スペクトルとスペクトルの形状が類似しており、内部でも水素化物を形成していると言える。また、図5.4にV-HとV-Dの相図<sup>28,29)</sup>を併せて示した。相図では大きな同位体効果があることがわかるが、数値計算では顕著なプロファイルの違いは見られないことから試料内部での水素の拡散にはそれほど大きな同位体効果は期待できないものと考えられる。

一方、ニッケルはほとんど水素を吸蔵しないことが反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法、X線回折法で明らかとなった。光学顕微鏡観察でも水素吸蔵前と吸蔵後で全く変化が見られず、試料表面も乱れていないことが明らかとなった。拡散モデルに基づく数値計算では表面層でわずかに水素が吸蔵されているが、表面偏析の活性化エネルギーが高いものと考えられる。図1.9にBinary Phase Diagram<sup>28)</sup>に示されているニッケルの相図を示すが、この相図は高温領域だけが示されており、本研究での室温



における相図は示されていないが、これは室温域では水素を容易に吸蔵しないためであると考えられる。これらはニッケルが吸熱吸蔵体 (endothermic occluder) であるためであり、1気圧では  $3 \times 10^{-5}$  程度しか水素を吸蔵しないことと符合する。また図5.6からも明らかなように水素化物形成において、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブとパラジウムが発熱反応であるのに対してニッケルは吸熱反応であり、水素を容易に吸蔵できないことがわかり、本研究の結果を支持している。

パラジウムもニッケル同様に光学顕微鏡観察では大きな変化が見られなかった。しかし、水素吸蔵はほぼすべての測定で確認されており、拡散モデルを用いた数値解析からも一日の電気分解で十分吸蔵されているものと考えられ、水素吸蔵によって大きな相変化を引き起こさない。これは相図における  $\alpha$  と  $\alpha'$  相では格子定数の広がりだけで水素化物を形成し別の相を形成するものではないとすると相図の結果と一致する。また図5.19にPd-HとPd-D系の相図<sup>17)</sup>を示した。パラジウムでは水素、重水素とも類似した相変化を示しており、試料内部よりもむしろで試料表面で大きな同位体効果が

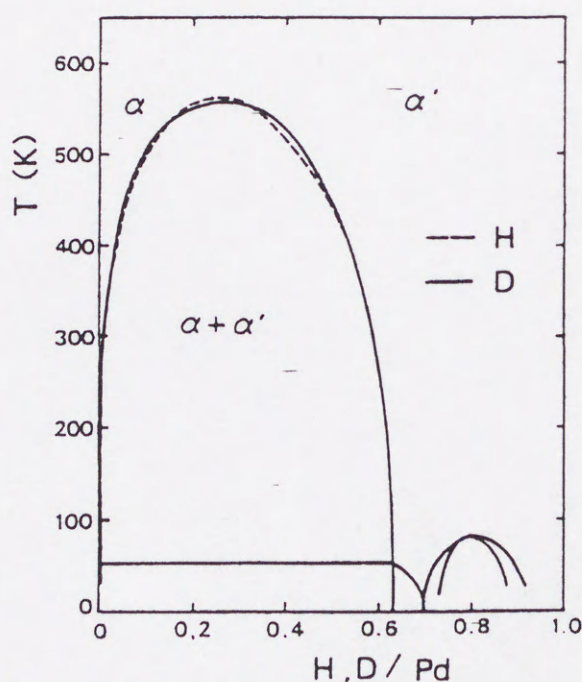


図5.19 Pd-H, D系における相図<sup>17)</sup>

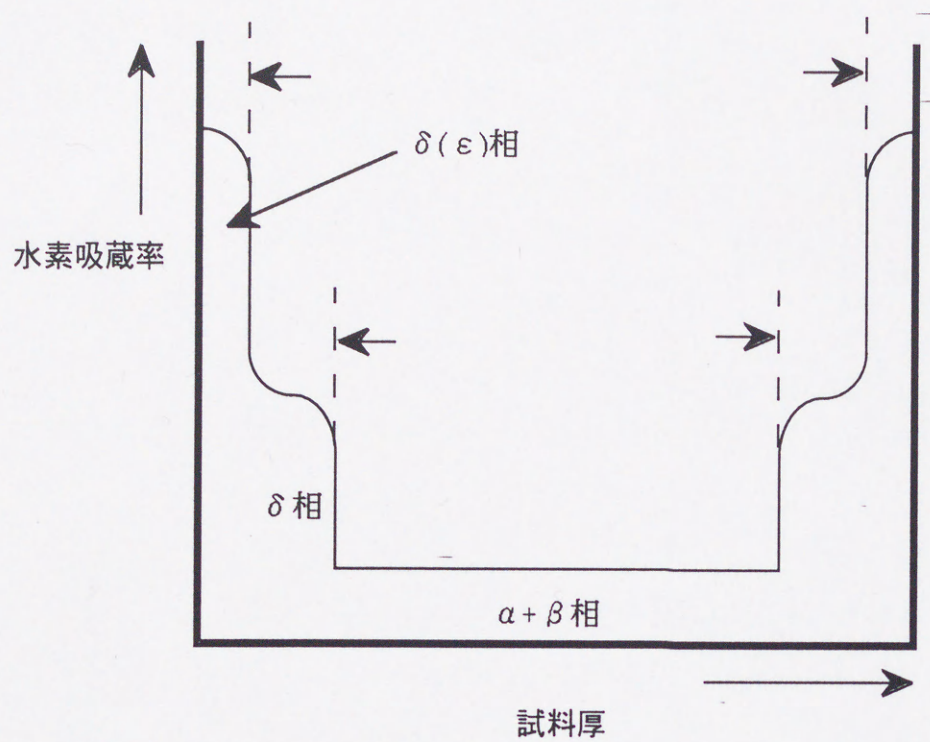


発現するのではないかと推察される。

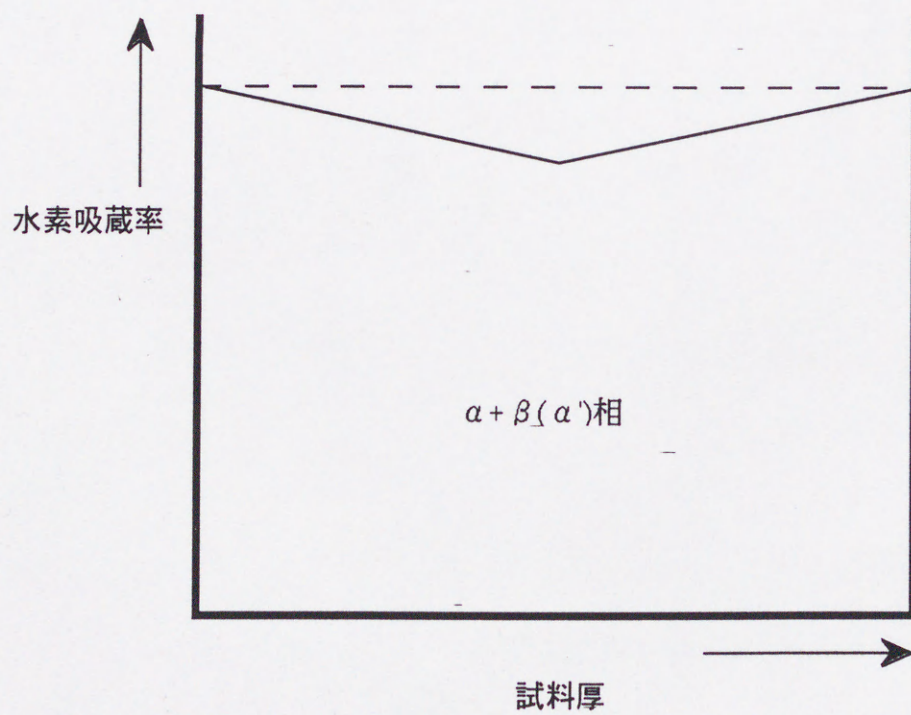
これらの結論に基づいて、本研究における各々の金属試料における水素吸蔵率断面方向変化の模式図を図5.20にまとめた。(a)にはチタン、ジルコニウムについての水素化物生成濃度プロファイルを模式的に示した。チタン、ジルコニウムでは拡散係数が小さいため、試料表面で高濃度の水素化物が形成されるが、内部に進むにつれて顕著に水素吸蔵濃度は減少していく。そのため、内部では $\alpha + \beta$ 相となっているが試料表面ではチタンでは $\delta$ 相、ジルコニウムでは $\delta$ 相または $\epsilon$ 相が形成されており、高濃度の水素化物を形成しているものと考えられる。

バナジウム、ニオブとパラジウムの深さ方向における水素吸蔵濃度プロファイルを図5.20の(b)に示した。吸蔵された水素は拡散係数が大きいいため、表面近傍での水素濃度が高くなるにつれて内部への水素拡散が迅速に行われ、試料全体で水素化物を形成するものと推定される。これらの試料では、試料内部では $\alpha + \beta$ 相または $\alpha + \alpha'$ 相を形成しているが表面と内部では $\alpha$ 相と $\beta(\alpha')$ 相の割合が異なるものと考えられる。





(a) Ti-Zr 試料



(b) V, Nb, Pd 試料

図5.20 各々の試料における水素吸蔵率断面方向変化の概略図



## 参考文献

- 1) Y.Oya et al., J. Nucl. Mater., to be published.
- 2) K.Morita and Y.Hasebe, Memoris. School. Eng. Nagoya Univ. 45 (1993) 57.
- 3) 土屋 文 反跳粒子検出法を用いた黒鉛およびベリリウムにおける水素の捕捉と再放出の同位体効果に関する研究 (名古屋大学博士論文, 1997).
- 4) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 1301.
- 5) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 226 (1995) 293.
- 6) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 227 (1996) 195.
- 7) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 241-243 (1997) 1065.
- 8) B.Tsuchiya and K.Morita, J. Nucl. Mater. 248 (1997) 42.
- 9) Y.Oya et al., Progress in New Hydrogen Energy (Ed. Makoto Okamoto) (NEDO, Tokyo) 2 (1996) 443.
- 10) 有賀 理 電気分解による重水素のPdへの吸蔵に関する基礎研究 (東京工業大学修士論文, 1996).
- 11) R.E.Mesmer and D.L.Herting, J. Solution Chem. 7 (1978) 901.
- 12) 同位体の化学, 化学総説 (日本化学会編) 23 (学会出版センター, 1979) 74.
- 13) M.Kiyomiya et al., Bull. Chem. Society Japan 47 (1974) 1852.
- 14) F.H.Sweeton et al., J. Solution Chem. 3 (1974) 191.
- 15) D.W.Shoesmith and W.Lee, Can. J. Chem. 54 (1976) 3553.
- 16) 深井 有 金属中の水素Ⅶ, 日本金属学会会報 25 (1985) 633.
- 17) 深井 有 触媒, 33 (1991) 254.
- 18) 大角泰章 水素吸蔵合金～その物性と応用～ (アグネ技術センター, 1993).
- 19) G.Alefeld and J. Volkl, Hydrogen in Metals I, Topics in Applied physics (Springer-Verlag, 1978).
- 20) G.Alefeld and J. Volkl, Hydrogen in Metals II, Topics in Applied physics (Springer-Verlag, 1978).
- 21) 沼倉 宏 日本金属学会会報 31 (1992) 525.



- 22) W.H.Press et al, Numerical Recipes in C (技術評論社, 1993) 610.
- 23) Y. Fukai, J. Less-Common Met. 172-174 (1991) 8.
- 24) 深井 有 拡散現象の物理, 現代人の物理 3, (朝倉書店, 1988).
- 25) 深井 有 金属中の水素Ⅱ, 日本金属学会会報 24 (1985) 671.
- 26) 深井 有 金属中の水素Ⅲ, 日本金属学会会報 24 (1985) 707.
- 27) 田村英雄 水素吸蔵合金—基礎から最先端技術まで— (NTS Inc., 1998).
- 28) Binary alloy phase diagrams, 2nd edition, (Ed. by T.B.Massalski), (ASM International, Materials Park, Ohio, 1990).



## 第6章 総括

### 6.1 総括

本研究では、水素吸蔵合金の主要構成元素における水素吸蔵・脱離特性を調べるために結晶構造と周期律表からチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、ニッケルとパラジウムの6種類の金属に注目し、電気分解法により金属中へ吸蔵された水素と重水素の挙動について反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法により、マトリックス金属試料の変化についてX線回折法と光学顕微鏡観察により系統的に調べ、水素吸蔵過程における同位体効果発現過程を水素吸蔵モデルを基にした質量平衡式を作成し解析することを試みた。さらに、水素脱離過程についてその脱離機構を拡散係数と水素生成熱から考察した。

反跳粒子検出法では、水素と重水素の吸蔵・脱離挙動について検討した。水素または重水素の単独吸蔵過程において水素同位体効果が発現するものと、水素と重水素の同時吸蔵において同位体効果が発現するものに分類することができた。

- ・単独電気分解で大きな同位体効果が発現するもの：Ti, Zr, V
- ・同時電気分解で大きな同位体効果が発現するもの：Nb, Pd
- ・ほとんど水素を吸蔵しないもの：Ni

これらを質量平衡方程式を用いて、主要な吸蔵機構について検討した。その結果、水素同位体比を決定する因子として、

- ・イオンのフラックスに依存するもの：Nb, Pd
- ・吸蔵過程と再結合過程の競合過程に依存するもの：Ti, Zr, V

の2種類があることが明らかとなった。さらに、等時加熱法を用いて水素脱離過程について検討した。Zr  $\approx$  Nb > V > Ti > Pdの順に脱離温度が変化することが明らかと



なり、この結果について脱離機構を検討した。バナジウム、ニオブとチタン、ジルコニウムの間で水素化物生成熱とは異なる相関があることが明らかとなり、これらは解離の活性化エネルギーと表面偏析の活性化エネルギーの和として理解し、バナジウム、ニオブでは試料表面における表面偏析の活性化エネルギーの寄与が大きいものと考えられる。これらより脱離過程における水素同位体効果について検討し、脱離過程では吸蔵過程ほど大きな水素同位体効果は期待できないと判断した。

二次イオン質量分析法を用いて同時電気分解を行った試料を対象として測定した2  $\mu\text{m}$  程度までの水素同位体比の深さ方向のプロファイルでは、反跳粒子検出法で測定した水素同位体比よりも同位体比は小さいが、チタン、ジルコニウム、バナジウムとパラジウム、ニオブでは大きく異なることが明らかとなった。これらの違いは反跳粒子検出法を用いた結果と一致する傾向があり、質量平衡方程式を用いた解析の結果とバナジウムを除いてほぼ一致した。

次に光学顕微鏡における試料断面観察では、次の3点が明らかとなった。

- ・チタンとジルコニウムでは表面約5から7  $\mu\text{m}$  で試料内部と異なる相 ( $\delta$  または  $\epsilon$  相) が形成されており、水素化物を形成していることが明らかとなった。
- ・バナジウム、ニオブでは相変化を確認することはできなかったが、試料表面は水素吸蔵により脆化していることを確認することができ、水素化物を形成しているものと考えられる。
- ・パラジウムでは光学顕微鏡により水素化物生成における顕著な変化を確認することができなかった。

さらにX線回折法、微小領域X線回折法を用いて、金属試料の表面と試料内部における水素化物挙動について調べた。その結果、次のことが明らかになった。



・ニッケル以外では電気分解を行うことによって、金属試料表面近辺に水素化物を形成し、結晶構造が大きく変化する。焼鈍して再放出させることにより水素吸蔵させる前の状態に戻る。

・ニッケルについてはほとんど水素を吸蔵せず、表面の状態も変化しない。

・チタン、ジルコニウムの試料表面では水素化物を形成しているが、試料内部では水素化物をあまり形成せず、わずかに水素が固溶しているものと考えられる。

・バナジウム、ニオブとパラジウムでは内部でも水素化物を形成していると考えられるが、水素化物を形成していない相 ( $\alpha$  相) と混在し、 $\alpha + \beta(\alpha')$  相を形成していると考えられる。

これらの結果を水素吸蔵モデル、質量平衡式、水素生成熱、拡散方程式を用いて解析し、水素同位体効果を発現させる因子は、溶液中のイオンフラックス、吸蔵過程、再結合過程の3つであり、これらの過程の競合により吸蔵水素同位体比が決定されることが考えられる。拡散係数を用いた数値計算からも試料内部での同位体効果は小さいものと考えられる。これらから金属内部よりも金属表面近傍における輸送・反応過程に大きな同位体効果が期待できることが明らかとなった。

## 6.2 水素吸蔵・脱離と水素利用

本研究ではこれまでに水素吸蔵合金の主要構成物である6種類の金属について水素同位体吸蔵・脱離特性について検討してきた。水素同位体利用の観点からこれらの利用について検討してみる。

水素をエネルギー源としてもっとも注目しているのは核融合炉における燃料と水素エネルギーである。核融合炉のエネルギーとしての水素は、重水素やトリチウムの純度の問題である。本研究では水素と重水素における同位体効果について検討してきた。その結果、パラジウムは電気分解法を用いた同時吸蔵させることにより水素と重水素を10:1で分離でき、非常に大きな同位体効果が期待できることを見出した。水素脆化が著しいニオブと異なり、パラジウムは水素吸蔵・脱離を行っても材料の劣化が少な



い。水素精製などの連続的な利用において、材料の劣化は重要な問題であり、脆化の少ないパラジウムは最適な機能を有していると言える。さらに、パラジウムは水素化物生成熱がニオブなどの金属よりも小さい。その為、水素吸蔵における熱変換機能には適さないが、水素吸蔵・脱離に大きなエネルギーを必要とせず、効率的に水素同位体を分離することができる。これらより水素同位体分離においてはパラジウムを水素吸蔵体として考慮した水素吸蔵合金の開発をする必要があることがわかる。

水素エネルギーとしては有効水素濃度の高いものが要求される。試料内部まで高吸蔵率を保持しているバナジウム、ニオブを基本とした水素吸蔵合金の選択が必要である。バナジウムは水素化物生成熱も小さいので有効水素濃度が高いことが期待される。また、ニオブはバナジウムほど水素化物生成熱は小さくないものの本研究で選択した6種類の金属の中では総水素吸蔵量がもっとも大きいので水素貯蔵には有効であると考えられる。しかし、バナジウムやニオブは脆化しやすいので、これらの金属を基に脆化しにくい合金を開発する必要がある。



## 謝辞

本研究を進めるにあたりお忙しい中、本当に親身なご指導、ご助言いただきました阿部勝憲教授に深く感謝いたします。飯沼恒一助教授には日常生活から研究の進め方まで全ての面でお世話になり深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、多くの有益なご助言をいただきました松井秀樹教授、山口貞衛教授に深く感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻の森田健治教授には ERDA 測定とデータの解析方法について有益なご指導、ご助言をいただき、さらには論文のまとめ方に関しても親身なアドバイスをいただきましたので深く感謝いたします。東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理科学専攻の小田原修教授には SIMS 測定についてご指導、ご助言いただき、深く感謝いたします。東京工業大学原子炉工学研究所の藤井靖彦教授には東京工業大学在籍時から親身なご指導、ご助言をいただきました。また、多くの相談にも乗っていただき、深く感謝いたします。(財)若狭湾エネルギー研究センターの鈴木達也博士には、本研究について多くのご指導、ご助言またご協力をいただきましたので、深く感謝いたします。名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻森田研究室の堀川知明氏には ERDA 測定についてご指導・ご助力いただきましたので深く感謝いたします。また、森田研究室の学生さんにはお忙しい中、本研究のためにマシンタイムを融通していただきましたので御礼申し上げます。

新水素エネルギー実証研究プロジェクトでは松井一秋センター長、浅見直人プロジェクトマネージャー、千住年男氏をはじめ多くの方にご指導、ご助言と激励をいただきましたので感謝いたします。

岡本研究室の佐藤義之助手にはゼミなどで多くのご助言をいただきましたので感謝いたします。コバルト 60 実験室の古河清史氏には実験装置の準備・作成から試料の準備までバックアップしていただきましたので深く感謝いたします。また、工作工場の高橋忠好氏には格段のご配慮をいただきましたので御礼申し上げます。

東京工業大学原子炉工学研究所相田昌男博士、野村雅夫博士には多くのご指導、ご



助言とご援助を頂きましたので深く感謝いたします。小河浩晃博士には研究の基礎を教わりましたので感謝いたします。有賀理氏には拡散方程式の解法についての基本を教わりましたので感謝いたします。

岡本研究室の谷中慎一郎氏には本研究を力強くサポートして頂きましたので、感謝いたします。また、短い期間でしたが東北大学に転入学し不安な生活を、古渡意彦氏、須藤洋志氏、山田修市氏、小山大介氏、寺川祥仁氏、松嶋基氏、近藤啓悦氏、松浦睦さん、大石信昭氏に助けていただきましたので御礼申し上げます。また、滝吉幸嗣氏には格段のご配慮をいただきましたので別に御礼申し上げます。

修士課程そして博士課程のはじめ1年半を過ごした東京工業大学では、原子炉工学研究所(旧)岡本研究室、藤井研究室のみなさんに大変お世話になりましたので、御礼申し上げます。

こころざし半ばでご召天された故岡本眞實教授には、常日頃から「研究とはチャレンジ、チャレンジ精神を失うな。」と激励を頂き、研究に対する姿勢、研究者としての姿勢について教えていただきました。また、病に倒れられてからも論文作成など、言葉では表すことができない程の親身なご指導をいただき、最後の最後までご迷惑ばかりおかけしました。世界最高の核化学者のもとで学べたことは私にとって最大の財産であり、本当に勉強になりました。心からご冥福をお祈りいたします。

本論文は、これらの方々並びにここに名前を列記しきれなかった多くの方々のご指導とご協力、激励によって完成し得たものであり、ここに記して深く感謝の意を表します。

最後に、常に暖かく見守ってくれた父 隆夫 及び母 菊江 また兄 邦博、妹 麻紗子、祖父 義隆に心から感謝するとともに、御礼申し上げます。

1999年3月

大矢 恭久



